Geschichte der Chemie

Hermann Kopp

Digitized by Google

GIFT OF
PROF. W.B. BUNING

Digitized by Google

Willard B. Rising

Digitized by Google

Geschichte der Chemie.

Dritter Theil.

Digitized by Google

Digitized by Google

Humphry Davy.

Digitized by Google

Digitized by Google

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Dritter Theil.

Mit dem Bildnisse Humphry Davy's.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1845.

UNIV OF
CALIFORNIA

Digitized by Google

Inhaltsübersicht des dritten Theils.

Seite

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung 1
Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz 2
Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen 7

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren 8
Erste Erkenntniß saurer Substanzen 8
Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren 9
Definition der Säuren 9
Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren 10
Benennung der Säuren 11
Eintheilung der Säuren 12
Ansichten über die Constitution der Säuren 13
Becher's Annahme einer Ursäure 13
Sylvius de le Boë's, N. Lemery's und Manow's Ansichten über die Ursache des Sauerseins 13
Stahl's Lehre von einer Ursäure 15
Spätere Auffassung derselben durch Macquer, Meyer und Sage . . 16
Scheele's Ansicht über die Constitution der Säuren 17
Lavoisier's Theorie der Säuren 17
Bestreitung der Lavoisier'schen Säurentheorie 18
H. Davy's Wasserstoffsäurentheorie 18
Dulong's Wasserstoffsäurentheorie 21

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien u. Erden 23
Erste Erkenntniß alkalischer Substanzen 23
Erkenntniß der verschiedenen Alkalien 23
Zusammenfassung der verschiedenen Alkalien 24
Definition der Alkalien 25
Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalks 27
Erste Erkenntniß der Kausticität 27
Annahme, daß die Kausticität in der Aufnahme von Feuermaterie beruht, seit Basilius Valentinus 28
Ausbildung dieser Annahme durch Sylvius de le Boë, N. Lemery, Homberg, Kunkel, Neumann, Boerhave, Macquer 29
Genauere Untersuchung der Effervescenz; bisherige Ansichten darüber . 31
Black's Theorie über die milden und ätzenden Alkalien 32
Meyer's Theorie über das acidum pingue 34

237574

Digitized by Google

Seite

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien 37
Erledigung des Streits über die Ursache der Kaustcität 41
Ansichten über die Entstehung der Alkalien 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali in den Pflanzen präexistire, durch Basilius Valentinus, Hiärne, Bourdelin u. A. . . . 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali erst durch die Verbrennung geschaffen werde, durch Boyle, Core, N. Lemery, Stahl, St. F. Geoffroy, Neumann, Boerhave u. A. 43
Beweisführung für die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen durch Margraf und G. F. Rouelle 47
Letzte Discussion über diesen Gegenstand (Spielmann, Wiegleb, Macquer u. A.) und Erledigung desselben 48
Eintheilung der Alkalien 51
Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen . . . 52
Definition der Erden 52
Entdeckung der verschiedenen Erden 53
Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden 53
Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien und Erden; Eintheilung der letzteren 54
Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden 55
Aeltere Ansichten darüber von N. Lemery und Stahl 56
Ansichten der letzten Phlogistiker über diesen Gegenstand 56
Lavoisier's Ansichten 57
Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden . . . 57
Curaudau's, Guyton de Morveau's, Winterl's u. A. Ansichten . . . 59
Zerlegung der Alkalien und Erden seit H. Davy 60

Entwicklung der Kenntnisse über die Salze 61
Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen 61
Benennung der eigentlichen Salze 62
Ansichten über die Metallsalze 63
Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung . 66
Begründung der jetzigen Ansichten hierüber durch G. F. Rouelle . . 67
Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile . 69
Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile 72
Ansichten über die Constitution der Salze 74
N. Lemery's, Stahl's, Boerhave's Ansichten 74
Entwicklung der Ansicht, in den Metallsalzen sei die Säure mit reguliniſchem Metalle verbunden 77
Berichtigung dieser Ansicht durch Bergman und Lavoisier 79
Spätere Ansichten über die Constitution der Salze von H. Davy, Dulong und Boullay 81
Allgemeine Betrachtungen. 84

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung 89
Allmälige Bekanntwerdung der verschiedenen Metalle . . 91
Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle 92
Benennung und Definition der Metalle 93
Eintheilung der Metalle 94
(Edle und unedle, ganze und Halbmetalle, Metalle und Metalloide).
Zusammensetzung und Entstehung der Metalle 96
Ansichten der Alten 97
Geber's Ansicht 97
Ob das Quecksilber schon früher als Bestandtheil der Metalle betrachtet wurde? 98
Albertus Magnus', R. Baco's, R. Lull's, Basilius Valentinus' Ansichten 99

Seite
Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen enthalten sei 100
(Boyle's, Fr. Hoffmann's, Kunkel's, Wedel's, Boerhave's, Grosse's und Pott's Glauben daran).
Uebergang zu den Theorien über die Constitution der Metalle, welche sich auf die Betrachtung ihrer Verkalkung und der Verbrennung überhaupt stützten.
Vorstellungen über die Verbrennung und Verkalkung . . . 102
Ansichten der Alten 102
Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit 102
Erkenntniß der Analogie zwischen Verbrennung und Verkalkung . . 103
Theoretische Vorstellungen über den Proceß der Verkalkung, daß er auf dem Verluste an einem Bestandtheile beruhe 104
Plato's, Geber's, Albertus Magnus', Paracelsus', Cardanus', Agricola's, Libavius' Ansichten 104
Theoretische Vorstellungen über die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels und über seine Zusammensetzung 106
Geber's, Sylvius', Boyle's, Kunkel's Ansichten 106
Annahme desselben Princips der Verbrennlichkeit in allen verbrennlichen Körpern und in den Metallen; Phlogistontheorie 108
Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung 108
" " über die Zusammensetzung der Metalle 109
" " über die Entstehung der Metalle 110
Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung 111
" Einführung des Begriffs des Phlogistons 112
" Ansichten über die Entstehung der Metalle 114
Aufnahme der Phlogistontheorie 114
Abweichende Ansichten anderer Chemiker 115
Fr. Hoffmann's und Boerhave's Ansichten über Verbrennung, Metalle und Verkalkung 115
Buffon's Einwürfe gegen das Phlogiston 118
Uebergang zu dem Sturz der Phlogistontheorie.
Beobachtung und falsche Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung 119
Geber's, Paul Eck's u. A. Beobachtungen 119
Cardanus', Scaliger's, Hamerus Poppius', Lefèvre's, Tachenius', Duclos' Beobachtungen und Erklärungen 119
Erklärungen durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie . . . 120
Becher's Erklärung 121
Boyle's Erklärung 122
N. Lemery's und Homberg's Erklärung 123
Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei 124
Van Helmont's, Newton's Ansichten 124
Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Kunkel, Stahl, Hiärne, Hales, Boerhave, Juncker, Tillet 125
Erklärung der Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verbrennung und Verkalkung 130
Geber's und Albertus Magnus' Ansichten 130
Rey's Ansichten über die Luftabsorption und die Gewichtszunahme bei der Verkalkung 131
Hooke's, Mayow's und Willis' Ansichten 133
Boyle's Versuche 136
Becher's und Stahl's Ansichten 137
Boerhave's Ansichten 138
Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung, und Mißachtung der Gewichtsverhältnisse . . . 140
Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770 . . . 141
Ansichten über die Metallkalke 142

Digitized by Google

Seite
Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle 143
Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle 143
Bekämpfung der Phlogistontheorie 144
Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung . . 144
Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung 144
Bayen's Arbeit über Reduction von Oxyden ohne Zusatz von Phlogiston 145
Vertheidigung der Phlogistontheorie 146
Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's 148
Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten 148
Annahme der negativen Schwere des Phlogistons 148
Versuche, das Phlogiston als einen darstellbaren Körper nachzuweisen, und Einwürfe gegen Lavoisier's Theorie aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren 151
Verkalkung der Metalle durch Säuren 152
Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston 152
Erklärung der Wasserstoffgasentwicklung aus Metallen durch Lavoisier 154
Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785 154
Anarchie unter den Anhängern der phlogistischen Theorie 155
Macquer's und Baume's Ansichten über das Phlogiston 156
Kirwan's, Priestley's und Cavendish's Ansichten 156
Scheele's und Bergman's Ansichten 157
Gren's, Richter's, Wiegleb's und Göttling's Ansichten 157
Sieg der antiphlogistischen Theorie 159
Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's 159
Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons 161
Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley 163
Sturz der phlogistischen Theorie 164
Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie . . . 165
Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde 165
Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie 167
Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung . . . 168
Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten . . . 169
Ueber die Verbrennung und das Feuer 169
Ueber die Metalle 171
Ueber die Metallkalke oder Oxyde 172
Ueber das Phlogiston 173

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung 175
Erkenntniß der Existenz verschiedener Gase 175
Kenntnisse der Alten 175
Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern 176
Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts . 177
Van Helmont's Untersuchungen 178
Boyle's, Wren's, Mayow's und J. Bernoulli's Versuche 180
Hales' Untersuchungen 182
Boerhave's, Black's, Cavendish', Baumé's, Priestley's, Macquer's, Lavoisier's u. A. Ansichten über die Verschiedenheit der Gasarten . . 183
Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase 186
Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen . . 187
Ansichten über die Constitution der Atmosphäre 188
Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander 188
Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der atmosphärischen Luft . 189
Frühere Ansichten darüber, wie, und ob durch einen besondern Bestandtheil, die Luft bei dem Athmen wirkt 189

Digitized by Google

Seite
Sylvius de le Boë's Ansicht über das Athmen 190
Mayow's Ansichten über das Athmen, den Ursprung der thierischen Wärme und die Zusammensetzung der Atmosphäre 191
Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 194
Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft 195
Ansichten anderer Chemiker um 1700 über diesen Gegenstand . . . 196
Hales' Ansichten über die Atmosphäre 197
Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 197
Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 198
Entdeckung des Sauerstoffgases 199
Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford 200
Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 200
Entdeckung des Sauerstoffs und des Stickstoffs 201
Lavoisiers Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 203

Nähere Erkenntniß des Sauerstoffs 206
Ueber frühere Darstellungen und über die Bereitung des Sauerstoffs . 206
Ueber sein Vermögen, das Brennen und Athmen zu unterhalten . . 207
Anwendung zur Hervorbringung großer Hitze 207
Ansichten über die Wirkung des Sauerstoffs bei dem Athmen . . 207
Ueber die Entwicklung des Sauerstoffs aus Pflanzen 208
Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (Eudiometrie) . . . 208
Ueber die verschiedenen Benennungen des Sauerstoffs 212
Theoretische Ansichten über den Sauerstoff 212

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs 214
Ueber die Bereitung, die Eigenschaften und das Vorkommen des Stickstoffs 214
Ueber die verschiedenen Benennungen des Stickstoffs 214
Theoretische Ansichten über den Stickstoff 215
Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas 216

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen 219
Salpeter. Bekanntwerden desselben 219
Benennung desselben; Unterscheidung zwischen sal nitri und nitrum . 220
Ueber das Vorkommen und die Darstellung desselben 221
Erkenntniß seiner Eigenschaften 222
Ansichten über seine Zusammensetzung und Entstehung 223
(Schießpulver, Knallpulver, Schmelzpulver) 225
Salpetersäure; Darstellung 225
Benennungen derselben 228
Vorkommen 229
Eigenschaften derselben 229
Ansichten über ihre Constitution 230
Stickoxyd 232
Salpetrige und Untersalpetersäure; rauchende Salpetersäure 233
Stickoxydul 236

Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen . . . 236
Ueber das sal ammoniacum der Alten 237
Uebertragung des Namens sal ammoniacum auf den Salmiak . . . 237
Salmiak; Benennungen desselben 239
Angaben über seine Bereitung 239
Ansichten über seine Constitution 241
Ammoniak; Bekanntwerden und Darstellung des flüchtigen Alkali's 242
Benennung desselben 244
Unterscheidung des milden und des ätzenden Ammoniaks 245

Digitized by Google

Seite
Erkenntniß der auszeichnenden Reactionen des flüchtigen Alkali's . . 245
Frühere Wahrnehmungen über das Vorkommen u. d. Bildung desselben 246
Entdeckung des Ammoniakgases 246
Ansichten über die Constitution des Ammoniaks 246
Salpetersaures und schwefelsaures Ammoniak 250
Schwefelammonium 250

Wasser; Wasserstoff.

Einleitung 252
Ansichten über die Verwandlung des Wassers in Erde . . 253
Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei 253
Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers in Stein 254
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme 254
Boyle's, Borrichius', Boerhave's, C. J. Geoffroy's, Eller's, Pott's, Maraggraf's, Leidenfrost's, le Roy's, Lavoisier's, Demachy's, Achard's, Scheele's, Wallerius', Fontana's, Dalberg's Untersuchungen und Ansichten.
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation . . 258
Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers 259
Wasserstoff; Erkenntniß seiner Eigenschaften 260
Benennungen desselben 262
Verwechselung desselben mit anderen entzündlichen Gasen 262
Ansichten über seine Constitution 263
Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs 264
Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist 265
Macquer's und de la Metherie's erste Wahrnehmung der Wasserbildung 265
Lavoisier's frühere Untersuchungen über das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs 266
Watt's Ansichten über die Wasserbildung 266
Cavendish's Entdeckung, daß nur Wasser sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs bildet 267
Lavoisier's Versuche hierüber 267
Untersuchung, wem das Verdienst dieser Entdeckung angehört . . . 268
Bestätigung, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist 270
Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers . . . 272
Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen . . 273
Zerlegung des Wassers durch Elektricität 274
Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. s. w. 274
Widersprüche geg. d. Zusammensetzung d. Wassers u. Widerlegung derselben 274
Irrige Ansichten, die aus der Salpetersäurebildung bei der Vereinigung unreinen Wasserstoffs und Sauerstoffs hervorgingen . . . 277
Wasserstoffsuperoxyd 278

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung 279
Kohlensäure; Erkenntniß derselben; Libavius', van Helmont's, Fr. Hoffmann's, Black's, Macbride's, Cavendish's, Bergman's u. A. Beobachtungen 279
Benennungen 284
Ansichten über ihre Constitution 285
Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile 286
Ansichten der letzten Phlogistiker 287
Kohlenstoff 288
Organische Kohle; Zusammensetzung und Absorptionsvermögen derselben 288
Graphit 289
Diamant 290

Digitized by Google

Seite

Kohlenoxyd; frühere Wahrnehmungen desselben; Priestley's, Woodhouse's, Cruikshank's, Clément's und Désormes', Berthollet's u. A. Beobachtungen und Ansichten 293
Kohlenwasserstoff 296

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel und seine Verbindungen 301
Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelblumen; ältere Ansichten über die Natur des Schwefels 301
Schwefelsäure; Darstellung 303
Eigenschaften 306
Vorkommen 306
Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure 307
Phlogistische Ansicht 307
(Erklärung der Bildung des Schwefels auf nassem Wege) . . . 309
Antiphlogistische Ansicht 309
Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei 310
Wasserfreie Schwefelsäure 311
Schweflige Säure; frühere Wahrnehmungen darüber 313
Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure 314
Unterschweflige Säure 316
Unterschwefelsäure 317
Schwefelwasserstoff 317
Wasserstoffschwefel 319
Schwefelkohlenstoff 320
Schwefelmetalle 322
Aelteste Angabe ihrer Darstellung 322
Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen 322
Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu Metallen 324
Ansichten über ihre Constitution 324
Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung 325

Phosphor und seine Verbindungen 327
Phosphor; früherer Begriff dieses Wortes 327
Entdeckung des eigentlichen Phosphors 327
Darstellung desselben 329
Vorkommen desselben 330
Benennung desselben 331
Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern 331
Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors 334
Phosphorwasserstoffgas 334
Phosphorglas 335
Phosphorsaures Natron-Ammoniak und phosphorsaures Natron . . 336
Phosphormetalle. 337

Selen und seine Verbindungen 338

Boron und seine Verbindungen 339

Borax; frühere Ansichten über seine Bereitung. 339
Ansichten über seine Constitution; Borarsäure 341
Boron 344

Seite

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor und seine Verbindungen 345
Kochsalz 345
Salzsäure; Bereitung 346
Eigenschaften und Benennung 347
Salzsaures Gas 348
Königswasser 349
Chlor 350
Anwendung zum Bleichen 351
Chlormetalle 351
Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen 353
Aeltere Ansichten über die Salzsäure 353
Scheele's Ansicht über Chlor und Salzsäure 353
Lavoisier's Ansicht über die Salzsäure 353
Berthollet's Ansicht über das Chlor 353
Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800 354
Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac und Thénard 355
Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy 356
Vertheidigung der antichloristischen Theorie 357
Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie 360
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 362
Chlorsäure und Salze derselben 362
Unterchlorsäure 364
Ueberchlorsäure 364
Euchlorine 364
Unterchlorige Säure, Chloralkalien 365
Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern . . . 366
Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorselen, Chlorstickstoff, Chlorboron 366
Claychlorür, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff 366

Fluor und seine Verbindungen 367
Flußspath 367
Flußsäure und andere Fluorverbindungen 368

Jod und Brom 372

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung.

Ehe wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie sich die chemische Erkenntniß der einzelnen Substanzen entwickelte, müssen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weise sich die Ansichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemische Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächst untersuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Basis und Salz vorausgegangen sind.

In wenigen Abschnitten der Chemie zeigt sich eine Aufeinanderfolge so entgegengesetzter und widersprechender Ansichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieser Körper, die Feststellung der Merkmale einer jeden Klasse, die Frage nach der Entstehung derselben, die Erforschung der Ursachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenschaften jeder Klasse beruhen, beschäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretischen Erkenntniß dieser Substanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erstritten werden, und als das Resultat aller dieser Bemühungen sehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigsten Fragen heute noch keine definitive Entscheidung erfolgt ist, daß stets nur Widersprüche sich erhoben und geltend zu machen wußten, so oft man auch über die bedeutendsten theoretischen Probleme zu ganz befriedigend scheinenden Ansichten gekommen zu sein glaubte.

Verhältnißmäßig spät erst knüpft sich an die Betrachtung der eben in Rede stehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erst erkannte man die empirische Zusammensetzung der Säuren, der Basen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discussionen über ihre rationelle Constitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von solchen Forschungen weniger nur die Rede sein; aus diesen Zeiten haben wir hauptsächlich zu berücksichtigen, welche classificatorischen Ansichten man hinsichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Einleitung. Am spätesten unter diesen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klasse analoger chemischer Substanzen kennen; am frühesten sind ziemlich bestimmte Ansichten ausgesprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufschwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeinere, als dessen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch so bezeichneten, Salze unterschied. Wir haben also zuerst die Entwicklung des Begriffs Salz in seiner allgemeinsten Bedeutung zu betrachten, und zuzusehen, wie sich die genannten Unterabtheilungen später in selbstständiger Bearbeitung ausbildeten.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz. Der Begriff eines Salzes, wie er sich am frühesten in Beziehung zu chemischen Kenntnissen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochsalzes aus. Der lateinische Name Sal soll nach einigen von einer Eigenschaft des letzteren Körpers entlehnt sein, wie Isidorus (ein sevilischer Bischof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. originum schrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von exsilire abstammen, wegen des Decrepitirens des Kochsalzes in dem Feuer: Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat. Andere aber leiten nach Isidorus das Wort sal von salum oder sol ab, weil es aus dem Meer entstehe, oder unter dem Einfluß der Sonne sich bilde. Alii sal a salo et sole vocatum existimant. Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochsalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man schon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erstern; mehr indeß, weil man ihre wesentliche Verschiedenheit von demselben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewissen Analogie zwischen ihnen. Die Meteorologika des Aristoteles enthalten schon eine Stelle, wo das, was sich aus der abgedampften Lauge von Holzasche beim Erkalten absetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verschiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen ἄνθος ἁλὸς, flos salis, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchstwahrscheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem Alumen, das bei ihm salsugo terrae, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Ansicht ausgesprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

hunderts die herrschende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakterisirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflösung durch Abscheidung des Auflösungsmittels sei. Sal omnis aut fit, aut gignitur, sagt Plinius, utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabischen Chemikern beigelegt worden sein mag, ist nicht ohne Einsicht in die arabischen Manuscripte ihrer Schriften zu entscheiden, da es hier zu sehr auf den Gebrauch eines bestimmten Wortes ankommt, als daß sich aus den viel späteren lateinischen Uebersetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In diesen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; sie wird dem gewöhnlichen Kochsalz, der Pottasche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metallischen Salzen ist hier bereits die Rede. An einigen Stellen der Summa perfectionis magisterii von Geber wird sogar schon bestimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an seiner Auflöslichkeit erkannt: Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere, und: Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse. — Bei dem oben erwähnten Isidorus im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Substanzen gemeinschaftlich in Einem Kapitel, de glebis ex aqua, über die aus dem Wasser sich ausscheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für sie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinsames erkannt hatte. Bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden schon viele noch jetzt als Salze anerkannte Substanzen unter diesem Namen zusammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenossen kommen die Benennungen sal marinum, sal petrae oder nitri, sal armoniacum und ähnliche oft vor; bei dem Erstern wird auch als sal der Niederschlag bezeichnet, welchen der Harngeist mit Weingeist hervorbringt; zugleich findet sich bei Allen schon die Bezeichnung sal vegetabile für Pottasche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei Basilius Valentinus finden sich solche Benennungen gleichfalls oft; die Metallsalze faßt er aber besonders unter dem gemeinsamen Namen der Vitriole zusammen.

Von Basilius Valentinus an gewinnt der Begriff eines Salzes

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter diesem Wort eine Klasse von Körpern verstanden, die offenbar analoge Eigenschaften besitzen und für welche auch später wirklich analoge Zusammensetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieses Wort einem allgemeinen chemischen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben diese Ausdehnung des Begriffs Salz schon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geschichte der Ansichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) besprochen. Paracelsus vorzüglich brachte sie in Aufnahme, allein wie er einerseits dadurch den Begriff Salz unbestimmter und undeutlicher machte, so erkannte er doch andererseits wieder richtig einige von seinen nächsten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So sprach er namentlich zuerst bestimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze seien. Der Begriff des Salzes erweiterte sich bald noch mehr, indem man Säuren darstellen lernte, welche krystallisirt und löslich sind, z. B. die Benzoësäure. Man legte diesen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man später alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralsäuren, zu den Salzen rechnete.

Andere Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche sich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abstracte Bedeutung, welche von Paracelsus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, sondern bezeichneten einfach als Salze alle chemischen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich sind, und namentlich Löslichkeit im Wasser und Geschmack besitzen. So stellte Palissy in seiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verschiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinstein und den Salmiak mit dem Kochsalz als Salze zusammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darstellung im Großen er lehrt (Kochsalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinschaftlich succi concreti, eingedickte Flüssigkeiten, genannt, was an Plinius' und Isidorus' Auffassungsweise erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confusion in die chemische Bedeutung des Wortes Salz gekommen, insofern man darunter bald das hypothetische Element, bald darstellbare Körper begriff. Die verschiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchen es daher in sehr verschiedenem Sinne. Lemery versteht in seinem Cours de chymie (1675) unter Sel principe das, was einem Körper die Consistenz und Schwere giebt. Während er so der Ansicht

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepreßten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner Physica subterranea (1671) sagt: Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der Turba Philosophorum*) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die Turba Philosophorum ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton sogar das Wasser zu den Salzen gezählt wird (Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers, sagt er [1701] in seiner Optice).

Den Begriff des Salzes bestimmte Boerhave 1732 in der Weise, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In seinen Elementis Chemiae betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geschmack als die wesentlichsten Kennzeichen eines Salzes. Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant. Die Salze theilt nun Boerhave ein in salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita; unter den letzteren verstand er die aus Säuren und Alkalien entstehenden Producte, jedoch mit Einschränkungen, von denen unten bei der Geschichte der Neutralsalze die Rede sein wird. Die krystallisirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Diese Betrachtungsweise blieb nun längere Zeit die herrschende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen zugezählt, da ihnen die hauptsächlichsten Kennzeichen derselben, Geschmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere bestimmte jetzt vorzugsweise, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen sei. Bergman entschied sich dahin, daß jede Substanz, die den Geschmack afficire, ein Salz zu nennen sei, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem siedendem Wasser löse; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von siedendem Wasser als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erstern Ausspruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals schon ziemlich allgemein die Inconsequenz einsah, welche aus einer solchen Bestimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das salpe-

---

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptsächlichsten Ansichten der Alchemisten dargestellt sind, welche in großer Menge persönlich redend, unter meist fingirten Namen, wie Acsubofen, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabisch klingenden Namen hielten spätere Alchemisten für die arabischer Weisen oder gar Herrscher.

tersaure Blei ein Salz ist, aber nicht das schwefelsaure, daß ebenso der Schwerspath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. s. w.

Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorschlages hervor, die Benennung Salz auf die Substanzen einzuschließen, welche man schon früher als Mittelsalze oder zusammengesetzte Salze von den sauren und den alkalischen Salzen unterschieden hatte, auf die Substanzen, welche aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt sind. Dieser Vorschlag ging hauptsächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoisier über die Zusammensetzung der Säuren machte; indem er diese als eine eigenthümliche Klasse analoger Verbindungen hinstellte, trennte er sie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgesonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlassung gegeben. Nur langsam drang indeß diese Beschränkung des Begriffs Salz durch; so rechnete Fourcroy in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkalischen Erden zu den Salzen, und unterschied jene als sels primitifs von den sels composés, den eigentlichen Salzen. In Deutschland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerst Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes absprach, und als ein solches nur eine Zusammensetzung von Säuren und Basen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoisier's Einfluß erhalten hatten, hingen meist an der alten Classification noch fest; so z. B. blieb Gren ein Anhänger derselben. Erst in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Substanzen ausschließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Basis gebildet betrachtete.

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbestimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zusammenwarf, und erst spät diese Begriffe schärfer sonderte. Eine genauere Einsicht in Betreff des letztern Punktes ergiebt sich indeß erst bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klasse dieser Körper sich die Kenntnisse genauer feststellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Entwicklung der Kenntniſſe über die Säuren.

Erſte Erkenntniß ſaurer Subſtanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Eſſig. Den Begriff »ſauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demſelben Wort, wie den Eſſig, oder mit einem nahe verwandten (ὄξος Eſſig, ὀξύς ſauer; acetum Eſſig, acidus ſauer). In chemiſcher Beziehung findet ſich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenſchaften des Eſſigs als einer Säure charakteriſire; bei Plinius nur, daß der Eſſig, auf (kalkige) Erde gegoſſen, ein Aufſchäumen hervorbringe. Dieſes Aufbrauſen des Eſſigs war ſchon den Iſraeliten bekannt geweſen; in den Sprüchwörtern Salomo's iſt ſchon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrauſen Gebrauch findet (»Wer einem böſen Herzen Lieder ſingt, das iſt wie ein zerriſſen Kleid im Winter, und Eſſig auf der Kreide,« überſetzte Luther). Die auflöſende Kraft des Eſſigs auf mancherlei mineraliſche Subſtanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt iſt die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Seſtertien zu verzehren, Perlen von noch größerm Werth in Eſſig aufgelöst und die Flüſſigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Eſſig einzelne Mineralien auflöst, ſcheint auch die übertriebene Vorſtellung herzurühren, die man ſich im Alterthum von ſeiner zerſtörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf ſeinem Zug über die Alpen die Felſen vermittelſt Eſſigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Kieſelfelſen, welche weder Feuer noch Eiſen angreife, erhitzt und mit Eſſig benetzt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war alſo zur Zeit des Anfangs unſerer Zeitrechnung von dem Eſſig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewiſſen Stoffen ein Aufbrauſen zu bewirken, und ſich mit gewiſſen Körpern zu Auflöſungen zu verbinden. Dieſe Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klaſſe von Körpern, als man andere Subſtanzen darſtellen lernte, welchen gleiche Eigenſchaften zukommen.

Der erſten Vermehrung der Kenntniſſe über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewaſſers und ſpricht undeutlich von der Schwefelſäure. Die Alchemiſten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Baſilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzſäure und verbeſſerte die der Schwefelſäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zuſammenſtellen; für unſern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organiſcher Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoëſäure, Oswald Croll zu derſelben Zeit die Bernſteinſäure kennen lehrte. Auf die Exiſtenz animaliſcher Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameiſenſäure um 1700 die Aufmerkſamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Vitriolöl und der ſchwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Miſchung eine neue Säure entſtehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineraliſchen Säuren 1702 das Sedativſalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlenſäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metalliſcher Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organiſchen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch beſonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptſächlichſten Subſtanzen dieſer Art, welche die erſten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klaſſen von Körpern abgaben, zu berühren.

Erkenntniß der verſchiedenen Arten von Säuren.

Die gemeinſamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zuſammengehörende Körper beſtimmen lernte, wollen wir nun beſprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinſichtlich des Auflöſungsvermögens der erſten bekannten Säure, des Eſſigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflöſungsmittel ſind, ließ ſie zuerſt zuſammenſtellen. Bei Geber wird die Salpeterſäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenſo die durch Deſtillation des Alauns erhaltene Flüſſigkeit.

Definition der Säuren.

Sehr ſpät erſt ſtudirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berückſichtigten, Kennzeichen, welche entſcheiden laſſen, ob ein Körper eine Säure iſt. Tachenius in ſeiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis

Definition der Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beispielshalber noch die Ausspräche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Tachenius sprach in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheit habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

darin beſonders verſchieden ſeien, daß dieſelben Gewichte von ihnen wirklich ſaures Weſen und Waſſer in ſehr ungleichen Verhältniſſen enthalten; daß der Eſſig eine ſchwächere Säure als die Schwefelſäure iſt, weil in einer beſtimmten Gewichtsmenge des beſten Eſſigs weniger wirkliche Säure und mehr Waſſer enthalten iſt, als in derſelben Gewichtsmenge Schwefelſäure. Da nach Homberg's Verſuchen eine beſtimmte Menge Laugenſalz bei der Sättigung durch verſchiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich ſaures Weſen aufnimmt, ſo ſchloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren ſeien in Bezug auf ihre ſättigende Kraft gleich ſtark; und er fragte, ob der Eſſig nicht eine ſo ſtarke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erſtern mit einem ſo geringen Waſſergehalt darſtellen könnte, als das letztere. Dieſe Art von Betrachtungen ſetzten ſich ſpäter fort in Bergman's und Kirwan's Unterſuchungen über den Zuſammenhang zwiſchen der Größe der Verwandtſchaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältniſſen, in denen ſie ſich neutraliſiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet. Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der Säuren.

Die erwähnten Verſuche von Homberg enthalten zugleich die erſte rationelle Unterſuchungsweiſe, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Miſchung aus Säure und Waſſer zu beſtimmen. Damals auch bereits bediente man ſich des ſpecifiſchen Gewichts als eines Hülfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu ſchließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigſten Säuren das jedem Miſchungsverhältniß mit Waſſer zugehörige ſpecifiſche Gewicht angeben, conſtruirte zuerſt Kirwan; ſeine früheſten Reſultate finden ſich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte ſie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab ſeinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher ſie noch jetzt als die Kirwan'ſchen gebraucht werden.

Hinſichtlich der Benennung der Säuren habe ich ſchon im Anfange dieſes Abſchnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Iſt von Salpeterſäure die Rede, ſo bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpeterſäure; und ebenſo bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern hiſtoriſchen Verſuch der Ausdruck Benennung der Säuren.

spiritus fumans in einem solchen Zusammenhang irrig als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und solche Irrthümer zu den unrichtigsten Resultaten in dem Verständniß älterer Schriftsteller führen müssen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, so ist die Unterscheidung der mineralischen von den vegetabilischen und animalischen schon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den ersteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlensäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entstehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterscheidet, daß sie zur Auflösung der Metalle geschickter seien, und besonders durch die thierische Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabilischen Säuren der Fall sei. Thierische Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »fossile Säuren« ging bald in den »Mineralsäuren« über; Hellot unterscheidet schon 1736 die Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Diese Eintheilung blieb herrschend; bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden sich bald als eine eigene Klasse von Säuren noch die animalischen, als welche man damals besonders die Säure in den Ameisen anführte. Die genauere Unterscheidung dieser und der vegetabilischen Säuren von den mineralischen wird in der Geschichte der organischen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogistischen Chemie kommt zu dieser, bisher allein üblichen, Eintheilungsweise der Säuren noch eine andere. Die Zusammensetzung der Säuren wird jetzt genauer untersucht, und die Antiphlogistiker unterscheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabilischen und animalischen Säuren werden mit den unorganischen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erstere als Säuren mit zusammengesetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterschieden. Diese Eintheilungen werden bei den Antiphlogistikern um 1790 etwa herrschend.

Die Eintheilung in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren datirt von 1812,

um welche Zeit die Existenz der letzteren von den meisten Chemikern zugegeben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenstande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretische Chemie am wichtigsten ist, zu den Ansichten über ihre Constitution, über die Ursache ihrer gemeinsamen und charakteristischen Eigenschaften. Ansichten über die Constitution der Säuren.

Am frühesten finde ich eine hierher gehörige theoretische Ansicht bei Becher ausgesprochen. Nach der durch ihn hauptsächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generalisiren, daß man nämlich die analogen Eigenschaften verschiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil beruhend ansah, sprach er auch in seiner Physica subterranea 1669 für die Säuren aus, daß sie ihre saure Eigenschaften einer Ursäure verdanken, als deren verschiedenartige Verunreinigungen die verschiedene Säuren gewissermassen zu betrachten seien. Alle Salze betrachtete Becher als Mischungen einer elementaren Erde mit Wasser; daraus entstehe besonders das Acidum primigenium oder universale, welches sich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verschiedenen Säuren hervorbringe. Diese Ursäure scheint er am reinsten in der Salzsäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt sei, gefunden zu haben; Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus, ist der kürzeste Ausspruch, den er über diesen Gegenstand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzsäure scheint übrigens schon Glauber für das ursprünglich allein saure Wesen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er ist indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß sich etwas Genaueres angeben ließe.) Becher.

Die mit Becher gleichzeitigen Chemiker berücksichtigten die Frage weniger, durch welche Ursache die gemeinsamen Eigenschaften der Säuren hervorgebracht werden.

Sylvius de le Boë spricht sich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles Aetzende und Scharfe diese Eigenschaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß somit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Mischung enthalten. — N. Lemery, den Ansichten getreu, die wir ihn über die Ursache der Affinitätserscheinungen entwickeln sahen (II. Theil, Seite 308 f.), sucht dies Gemeinsame der Säuren darin, daß ihre Moleküle spitzig sind, und die verschiedenen Wir- Sylvius. Lemery.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Lemery.

kungen der verschiedenen Säuren in der verschiedenen Gestalt jener Spitzen. In seinem Cours de chymie (1675) drückt er sich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces crystaux sont composéz de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penétre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verschiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinsamem in der Zusammensetzung berührt er gar nicht.

Eine ähnliche Ansicht, daß das Sauersein mit einer besonders scharfen und schneidenden Form der kleinsten Theilchen der Säuren zusammenhänge, hatte auch Mayow (vergl. bei der Geschichte der Schwefelsäure); doch behauptete dieser auch, in allen Säuren sei Ein gemeinsamer Bestandtheil. Mayow nahm (in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Bestandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Ansichten

Mayow.

über die Atmoſphäre in dieſem Theil); derſelbe Körper, glaubte er, bringe die verſchiedenen Säuren hervor, indem er ſich mit verſchiedenen ſaliniſchen Subſtanzen verbinde. Er faßt ſeine Anſichten zuſammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüſſig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fixa nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur exacuanturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur.

Ansichten über die Conſtitution der Säuren. Mayow.

Was Becher über eine Primitivſäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten ſei, nahm Stahl wieder auf; ſeine Meinung darüber hat er vorzüglich in ſeinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen« (1723) ausgeſprochen und noch in mehreren anderen ſeiner Schriften angedeutet; bündiger zuſammengefaßt wurde ſie von ſeinen Schülern, die alle darin übereinſtimmen, als ſeine Anſicht anzugeben, daß die Schwefelſäure die einzig für ſich ſelbſt weſentlich ſalzartige Subſtanz, der einzige ſalzartige Grundſtoff ſei, welcher durch ſeine mit verſchiedenen anderen nicht ſalzartigen Subſtanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen ſalzartigen Gemiſchen erzeugen könne. Unter ſalzartig wird aber in der Stahl'ſchen Schule vorzugsweiſe ſauer verſtanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der ſtärkſten Säure das eigentliche Muſterbild eines Salzes. Weiter aber ſoll nach Stahl jene Univerſalſäure, die Schwefelſäure, einzig und allein ein Grundſtoff zweiter Ordnung ſein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Waſſers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen ſalzartigen Subſtanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpeterſäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivſäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiſton vereinigt ſei, die Salzſäure für Primitivſäure, die durch ein mercurialiſches Princip verdünnt ſei, von welchem letzteren übrigens Stahl ſelbſt ſagt, er wünſche, daß das Daſein dieſes beſonders von Becher vertheidigten Grundſtoffes ebenſo gut beſtätigt

Stahl.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Stahl.

sein möge, als das des Phlogiſtons. So verſicherte auch Stahl, er habe die Schwefelſäure in Salpeter- und Salzſäure verwandelt, und aus dieſer letzteren die Primitivſäure wieder hergeſtellt, ohne indeß über ſeine Verſuche Genaueres anzugeben.

Dieſe Theorie über die Urſache der gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern ſuchte die Urſache der gleichen Eigenſchaften der Säuren in dem gemeinſamen Gehalt an einem an und für ſich nicht ſauren Stoff, ſondern alle hielten die Erklärung für beſſer, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derſelben Urſäure ſeien, deren letzteren ſaure Eigenſchaften durch die Vereinigung mit anderen Subſtanzen modificirt würden. Darüber, welches dieſe Urſäure ſei (die bei den verſchiedenen Schriftſtellern als Acidum primigenium, primitivum, primordiale, universale, catholicum u. a. bezeichnet wird), theilten ſich ſpäter die Meinungen, doch blieb Stahl's oben beſprochene Anſicht

Macquer.

die am meiſten herrſchende; auch Macquer war Anhänger derſelben, und in ſeinem Dictionnaire de chymie (1778) findet man ſie als die wahrſcheinlichſte Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J.

J. F. Meyer.

F. Meyer, daß ein beſonderes ätzendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in dieſen übergehe und das er Acidum pingue nannte, auch die Urſache der ätzenden Eigenſchaften aller Säuren

Sage.

ſei; Sage bemühte ſich 1777, die Phosphorſäure zur Urſäure zu erheben, aber ſchon 1786 hatte er ſeine Anſicht geändert und nahm eine beſondere Feuerſäure, acide igné, an, die der Urſprung aller anderen Säuren ſei; dieſe Feuerſäure gebe, mit Phlogiſton und Waſſer vereinigt, die Lebensluft (den Sauerſtoff), mit Phlogiſton im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Waſſerſtoff); je nach den Beimiſchungen erſcheine ſie als Phosphorſäure, wie in den thieriſchen Körpern, oder als Schwefelſäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpeterſäure und Salzſäure.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo ſolche allgemeine und durch keine Verſuche unterſtützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoiſier hatte eine andere Art zu forſchen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er ſich, auf experimentalem Wege das Gemeinſame in ihrer Zuſammenſetzung aufzufinden; er fand es in der Subſtanz, die ſchon Mayow unter ſeinem Spiritus nitro-aëreus verſtanden zu haben ſcheint, und welche Lavoiſier genauer als Sauerſtoff kennen lehrte.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Scheele.

Etwas früher als Lavoiſier hatte zwar ſchon Scheele (in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerſtoff) den Urſprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« ſagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerweſen, mit Phlogiſton verbunden, beſtehe, und es iſt wahrſcheinlich, daß alle Säuren ihren Urſprung von der Feuerluft erhalten.« Später entwickelte er ſeine Meinung deutlicher, aber in einer Weiſe, welche von Lavoiſier's Anſichten weit entfernt iſt. Nach Scheele beſteht die Lebensluft aus ſaliniſcher Materie, Waſſer und wenig Phlogiſton; wird ihr ein Theil des Phlogiſtons entzogen, ſo entſteht Luftſäure (Kohlenſäure), wird ihr alles Phlogiſton entzogen, Salpeterſäure. Scheele's Vorſtellung entſprach ſomit der in den erſten Jahrzehnten unſeres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zuſammenſetzung der Säuren nicht.

Lavoiſier.

Lavoiſier begründete dieſe, auf zahlreiche eigene Unterſuchungen geſtützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in ſeinen Forſchungen über dieſen Gegenſtand begünſtigt. Die Entwicklung ſeiner Anſichten über dieſen Gegenſtand haben wir ſchon im I. Theil (Seite 308 f.) beſprochen, und brauchen hier nur an die wichtigſten Momente zu erinnern, welche Lavoiſier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerſtoff beruhen, war der Grundſtein, auf welchen er ſeine Theorie aufbaute. An ſie ſchloß ſich zunächſt die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerſtoff ſei; daß die Salpeterſäure Sauerſtoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorſäure aus Phosphor und Sauerſtoff beſtehe, bewies er 1777; ebenſo folgte aus ſeiner Erkenntniß des Verbrennungsproceſſes, daß die ſchweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerſtoff entſtehe. Die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerſtoff und ſchweflige Säure. Auf dieſe Thatſachen geſtützt, hielt Lavoiſier ſeit 1778 den Gehalt an Sauerſtoff für etwas allen Säuren Gemeinſames und für die Urſache ihrer ſauren Eigenſchaften, und gab ihm demgemäß den Namen: ſäureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoiſier's Syſtem wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerſtoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Beſtandtheil theils ein darſtellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorſäure ꝛc.), theils ein nicht darſtellbarer, wahrſcheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Flußsäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Bestreitung der Lavoisier'schen Säuretheorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt

H. Davy.

an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

ſchaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in seiner Theorie der chemiſchen Proportionen) darauf aufmerkſam, daß der Sauerſtoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten ſei, ſondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerſtoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerſtoff in dieſer Beziehung ſich vollkommen indifferent verhalte, indem ja ſeine Verbindungen ebenſo wohl die ſtärkſten Salzbaſen als die ſtärkſten Säuren ſeien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er ſich vereinige. So entfernte man ſich jetzt von der Anſicht, daß die Urſache der gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren in dem gemeinſamen Gehalte an Einem Elementarbeſtandtheil zu ſuchen ſei; ebenſo wenig, wie Berzelius in den Sauerſtoffſäuren den Sauerſtoff als dieſe Urſache anerkannte, hielten andere Chemiker in den waſſerſtoffhaltigen Säuren den Waſſerſtoff dafür. Gay-Luſſac hielt es 1815 für wahrſcheinlich, daß in der Chlorwaſſerſtoffſäure das Chlor, in der Jodwaſſerſtoffſäure das Jod u. ſ. w. das Acidificirende ſei, meinte aber doch, in der Nomenclatur ſei das Gemeinſame zu berückſichtigen, und der Name Waſſerſtoffſäuren für ſolche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektronegativeren Beſtandtheil einer Säure für den ſäurenden Theil derſelben, und ſah in dem Waſſerſtoff der Waſſerſtoffſäuren die ſäuerungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. ſ. w. das ſäurende Princip; in ſeinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich ſtellte er das Chlor neben den Sauerſtoff, und auf ſeine Autorität hin betrachteten viele Chemiker dieſe beiden Subſtanzen als Säurebilder; wie der Sauerſtoff mit dem Schwefel, ſo vereinige ſich das Chlor mit dem Waſſerſtoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy ſeine Anſichten in anderer Weiſe, und was er da vorbrachte, iſt der Ausgangspunkt der Discuſſionen über die Conſtitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt ſind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerſtoff und über die Zerſetzung der chlorſauren Salze durch Säuren, äußerte er ſich dahin, daß in dem Jodſäurehydrat die ſauren Eigenſchaften mit dem Gehalt an Waſſerſtoff in Verbindung ſtehen, daß der Waſſerſtoff in dieſem Körper erſetzbar ſei durch Metalle, und daß man ſich in dieſer Weiſe die Conſtitution der jodſauren Salze denken könne; daß dem Waſſerſtoff ein weſentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuſchreiben ſei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerſtoff Säuren bilde. Ebenſo betrachtete er es hier als wahr-

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. H. Davy.

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chlorsauren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chlorsauren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstofffsauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlorsäure und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als olches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsauren und salpetersauren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die qualitates occultas in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolecüle (corpuscular arrangement) bedingt. Daß die schwefelsauren und die salpetersauren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsauren oder salpetersauren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chlorsaures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chlorsaure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlorsäure als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorſäurehydrat im Auge hat, worin er Waſſerſtoff einerſeits und Chlor und Sauerſtoff andererſeits annimmt, und wiederum macht er dieſe Anordnung deßhalb, weil er an einen Zuſammenhang zwiſchen dem Gehalt an Waſſerſtoff und dem ſauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorſaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er iſt nicht der Anſicht, daß das Chlorſäurehydrat die Waſſerſtoffſäure eines zuſammengeſetzten Körpers ſei, der ſich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte.

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. H. Davy.

Erſt mit der Ausſprechung der letzteren Anſicht iſt aber der Schritt gethan, der die Frage über die Conſtitution der Säuren in der Form erſcheinen läßt, wie die Gegenwart ſie discutirt. Dulong *) betrachtete zuerſt (1816) ein ſog. Säurehydrat in der Art, daß er den Waſſerſtoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Beſtandtheil in ihr annahm; er zuerſt betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, beſtehend aus einem Element und einem zuſammengeſetzten Körper, und die Salze analog als beſtehend aus Metall und dieſem zuſammengeſetzten Körper. An der Oxalſäure entwickelte er ſeine Anſicht ausführlicher; in dem ſog. Hydrat erklärte er den Waſſerſtoff und die Kohlenſäure für die näheren Beſtandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Waſſerſtoffſäure der Kohlenſäure. In ähnlicher Weiſe betrachtete er das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat als Waſſerſtoffſäuren zuſammengeſetzter Salzbilder.

Dulong.

Dulong's Anſicht fand bei ihrer Aufſtellung den entſchiedenſten Widerſpruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten ſie als zu Abſurditäten führend. Von den Beweiſen, die man gegen ſie geltend machte, will ich hier nur

---

*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in ſeinem ſechszehnten Jahre trat er in die polytechniſche Schule ein, und widmete ſich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um ſich ganz phyſikaliſchen und chemiſchen Unterſuchungen hinzugeben. Bei der Unterſuchung des Chlorſtickſtoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach ſeiner Heilung die Verſuche darüber fortzuſetzen. Er wurde ſpäter Profeſſor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wiſſenſchaften; dieſe ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beſtändigen Secretär für die Naturwiſſenſchaften, welche Stelle er jedoch ſeiner Geſundheitsverhältniſſe wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher ſchon Profeſſor der Phyſik an der polytechniſchen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derſelben ernannt. Er ſtarb 1838.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Dulong.

einen von Gay-Luſſac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es ſcheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniaks mit Sauerſtoffſäuren noch die Elemente des Waſſers als weſentliche Beſtandtheile enthalten; daß man glaubte, dieſe Salze beſtehen aus ſog. waſſerfreier Säure und Ammoniak, mit Kryſtalliſationswaſſer, welches eigentlich nicht zu ihrer Conſtitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat ſagte Gay-Luſſac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être evidemment soutenue.

Solche Beweiſe waren damals ſchlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen ſie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Waſſers mit denen der Sauerſtoffſäure und des Ammoniaks nothwendig vereinigt ſein müſſen, damit ſich ein ſog. ſauerſtoffſaures Ammoniakſalz bilden könne. Aber die Anſicht, welche aus jenen Beweiſen gegen die Gültigkeit der Dulong'ſchen Theorie hervorgegangen war, erhielt ſich länger; länger dauerte es, bis die Waſſerſtoffſäurentheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Löſung der ſchwierigſten Probleme in unſerer Wiſſenſchaft verſucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geſchichte der Chemie weit hinausführen. Die Geſchichte der Anſichten über die Säuren iſt in dem Vorhergehenden ſoweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Anſichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben iſt.

Entwicklung der Kenntniſſe über die Alkalien und Erden.

Die beſonderen Eigenſchaften der Aſche und der Flüſſigkeit, welche durch Behandlung der erſteren mit Waſſer entſteht, mußten ſchon früh bemerkt werden. Die erſten Mittheilungen über alkaliſche Subſtanzen ſind uns von den Iſraeliten zugekommen, und ſie betreffen vorzüglich ihre auflöſenden und deßhalb reinigenden Eigenſchaften; Aſche wurde von dieſem Volk bereits bei dem Waſchen gebraucht, und als zu demſelben Zweck angewandt wird von ſeinen Schriftſtellern eines Stoffs unter dem Wortlaut neter erwähnt, welcher das nitrum der Römer, die heutige Soda, geweſen zu ſein ſcheint. Unter den Griechen kannte Ariſtoteles die Bereitung eines ſalzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzaſche und Abdampfen, ohne aber der beſonderen Eigenſchaften weiter zu erwähnen. Dioskorides verweilt vorzugsweiſe bei den mediciniſchen Eigenſchaften der Soda, die er unter verſchiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, Oel aufzulöſen. Ebenſo Plinius, der noch ihrer Fähigkeit, ſich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß ſie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar iſt, und daß ſchon damals ſtatt ihrer ein aus Holzaſche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde. Erſte Erkenntniß alkaliſcher Subſtanzen.

Dies waren ungefähr die Kenntniſſe, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der ſpeciellen Geſchichte des Kali's und Natrons darüber handeln. Bei den Arabern findet ſich die Kenntniß, Alkali durch Verkohlung des Weinſteins zu gewinnen, und der Name Alkali ſtammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten ſoll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze iſt, die zur Potaſchebereitung vorzüglich angewandt wurde.

So viel iſt den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erſte Erkenntniß eines fixen Alkali's vorauszuſchicken. Flüchtiges Laugenſalz war den Alchemiſten ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erſt viel ſpäter Erkenntniß der verſchiedenen Alkalien.

Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klaproth, Karsten und Hermbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pneum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung der verschiedenen alkalischen Substanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinsteins als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Jatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatze zu dem der Aciditat bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alcali

fixum, volatile, occultum u. ſ. w.; ebenſo Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergiebt ſich aus den Angaben über die Kennzeichen dieſer Körperklaſſe, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Definition der Alkalien.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerſt dafür angab, gehört das Aufbrauſen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieſes Theiles ſchon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrauſens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entſtehung des spiritus sylvestris ſpricht. Sylvius de le Boë, ſagt ausdrücklich in ſeiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrauſen zeige immer das Zuſammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescentia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. Lemery in ſeinem Cours de chymie definirt 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnaist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulöſen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze geſprochen hat, welches man durch Auslaugen der Aſche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appellé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt Boyle in ſeinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugenſalz) (1684) beſonders hervor, daß die Laugenſalze die Eigenſchaft haben, mit Säuren aufzubrauſen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche ſich zwar ſonſt wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrauſen nicht zeigen, wundert er ſich in ſeiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen sagt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732): Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque. Demachy in seinen nach Juncker's Conspectus chemiae bearbeiteten Elements de Chymie (1757), welche die Ansichten der Stahl'schen Schule sehr genau ausdrücken, sagt gleichfalls: Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides. Und so blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Ansicht, daß das Aufbrausen mit Säure eine wesentliche Eigenschaft der Alkalien, daß ihre Umsetzung in einen Zustand, wo sie mit Säuren nicht mehr aufbrausen, ein Herausführen aus ihrem ursprünglichen Zustande sei. Wie man von dieser Vorstellung abkam, und richtigere Begriffe über die Effervescenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Ansichten über die Kausticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteristischen Eigenschaften der ersteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verschwinden. So charakterisirt schon van Helmont die Laugensalze: Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adtingit, perimit, und das ganze iatrochemische System war auf diese gegenseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien basirt. Hiernach ist es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieses Merkmal der laugensalzigen Natur einstimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünstler überzeugt waren, daß, was alkalisch ist, auch die Säuren neutralisire, so stritt man doch bald, ob, was die Säuren neutralisire, deßhalb allein schon ein Laugensalz zu nennen sei. So ereifert sich Kunkel in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschienen ist): Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchylia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus

apparet. Kunkel ſpricht ſich gegen eine ſolche Erweiterung des Begriffs Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugenſalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definirt in ſeinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtſchaft hat und ſich mit ihnen vereinigt: Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aquea aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphurco-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt. — Auf die Anſichten, welche man hinſichtlich des Unterſchiedes zwiſchen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkaliſchen Körper zurückkommen. Definition der Alkalien.

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakteriſirung der Alkalien aufſtellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieſer Beziehung ſchon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erſte, welcher genauer dieſe Reactionen ſtudirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugenſalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß ſie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herſtellen.

Mit den Angaben, wie dieſe Merkmale der Alkalien feſtgeſtellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen ſchließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Löſungen in Säure und Aehnliches angeht, iſt theils ſchon (z. B. bei der Geſchichte der Wahlverwandtſchaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lohnt ſich in Bezug darauf nicht ausführlichere Beſprechung.

Unterſuchen wir jetzt vielmehr, welche Anſichten man über den Unterſchied zwiſchen kauſtiſchen und efferveſcirenden Alkalien hatte, und wie man die erſteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte. Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Die Erkenntniß der Kauſticität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalke machte. Es müſſen dieſe ſo alt ſein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beſchreibt das Brennen des Kalkes genau; dieſer gewinnt Erſte Erkenntniß der Kauſticität.

Ansichten über die Kaustieität der Alkalien und des Kalkes.

nach ihm dadurch δύναμιν πυρωτικὴν, δηκτικὴν, καυστικήν, eine feurige, beißende, kaustiſche Wirkſamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das ſeine hauptſächlichſte Eigenſchaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die mediciniſch-intereſſanten Eigenſchaften berückſichtigend, ſagt Nichts von den Erſcheinungen, die der gebrannte Kalk mit Waſſer zeigt, wohl aber beſpricht er, daß er in dieſem Zuſtande ſich mit Oel vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Waſſer hervor. Zu jener Zeit auch ſchon wußte man die Eigenſchaften deſſelben auf andere alkaliſche Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die ſchlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirkſamer zu machen und ſo eine verfälſchte, der guten ähnlich wirkende herzuſtellen ſuchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Aſche mit Kalk genommen werde, alſo durch Kalk kaustiſch gemachtes Alkali.

Erſte Erkenntniß der Kaustieität.

Die Bereitung des kaustiſchen Kali's mittelſt Kalkes iſt den Arabern und den abendländiſchen Alchemiſten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verſchiedene Subſtanzen; Geber z. B. ſagt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii, das sal alcali werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzaſche, und hier giebt er die Vorſchrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kaustiſch zu machen, werde ich bei der Geſchichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Baſilius Valentinus.

Bei Baſilius Valentinus finde ich zuerſt eine Anſicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kaustieität an Alkali angedeutet; und die Vorſtellung, welche er ſich über dieſen Gegenſtand machte, ſchien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beſte Erklärung dafür abzugeben. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Das Sal des Weinſteins per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit ſich feuerbeſtändig), »ſonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn ſie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erſcheint ſchon die Meinung, daß es ein beſonderer Stoff ſei, welcher den Kalk kaustiſch mache, daß

dieſer Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinſtein- Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.
ſalz kauſtiſch mache. Dieſe Anſicht blieb lange die herrſchende; beim Brennen des Kalkes, dachte man ſich, nehme dieſer Feuermaterie oder etwas Aehnliches in ſich auf, und gebe dieſe beim Löſchen mit Waſſer theilweiſe, beim Behandeln mit Laugenſalz an dieſes letztere vollſtändig ab. In dieſer Weiſe meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, Van Helmont.
etwa Schwefelſäure, auf, welche beim Benetzen mit Waſſer die Erhitzung verurſache. Dieſe Anſicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, ohne jedoch eine richtigere an deren Stelle ſetzen zu können. Beſonders klar ſpricht ſich Sylvius Sylvius.
1659 in ſeiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo aus; er zeigt zuerſt den Unterſchied zwiſchen Effervescenz und Fermentation, und bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Waſſer von beiden verſchieden ſei. Dieſes aber komme davon her, daß durch das Waſſer die bei dem Brennen des Kalkes abſorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed nec ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung oder Aufbrauſen) confundi debet, cum isthaec a concluso quidem prius calci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus iterum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenſo die Schärfung des N. Lemery.
Kali's durch Kalk vom Uebertragen dieſer Feuermaterie auf das erſtere ab; in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt er: La chaux sert à le (den calcinirten Weinſtein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se meslent parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant; und in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1709 entwickelt er noch weitläufiger, daß Kauſticität auf Gehalt an Feuermaterie beruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff, welcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von ſeiner Aufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her. Die Metallkalke ſeien dem Aetzkalk analog, allein in den erſteren ſei die Feuermaterie weit ſtärker gebunden, als in dem letztern, wo ſchon die Benetzung mit Waſſer hinreiche, ſie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche Feuermaterie enthalten, ſie aber bei Berührung mit organiſchen Subſtanzen leicht an dieſe abgeben und auf ſie wirken laſſen, ſind nach Lemery kauſtiſche. — Auch Homberg trat dieſer Meinung bei. In den Memoiren Homberg.
der Pariſer Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutraliſation der Säuren durch die Erden mit, und beſprach hier auch die Ur-

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

sache der Kausticität des Kalkes. Nachdem er auseinandergesetzt hat, daß man die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung (vergl. hierüber bei der Geschichte der Ansichten über die Metalle) nur durch die Annahme einer Fixirung von Feuermaterie erklären könne, fährt er fort: Etant donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, je ne vois pas de difficulté d'admettre la même chose dans la chaux vive; et supposant que la chaux vive contient des particules du feu, qui sont fort agissantes, nous pouvons fort bien comprendre, que la chaux vive pourra produire certains effets, tandis qu'elle n'aura pas encore perdu les particules du feu, et qu'elle ne les produira plus, lorsque les particules du feu l'auront quittée (nach dem Benetzen mit

Kunkel. Wasser). Ebenso spricht sich Kunkel 1677 in seinen chymischen Anmerkungen von den principiis chymicis und später in seinem Laboratorium chymicum geradezu dahin aus, daß bei der Aetzendmachung des Kali's oder Ammoniaks durch Kalk sich ein corrodirender Stoff, den er eine Säure nennt, mit ihnen vereinige, welcher vorher mit dem Kalke verbunden gewesen sei.

Stahl. Auch Stahl, der in seinem Specimen Becherianum (1702) die Aetzkraft des Kalkes besprochen hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu finden, doch ist mir der Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar; was er besonders hervorhebt, ist die Trennung des Wassers von der Erde, welche durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhitze sich mit Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salzartiger

Neumann. Stoff zu werden. Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu beweisen, daß ein ätzendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten werden kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers zuvor einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird auf die Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aetzendmachung des Alkali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie näher

Junker. kommt, als alle früheren. In Juncker's Chemie findet sich jener Vorgang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutralen und alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die Laugensalze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enthalten; ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure man sie verbindet. Das Weinsteinsalz enthält noch eine gewisse Menge dieser Säure, wird es mit Aetzkalk behandelt, so wird ihm diese Säure meist

Boerhave. entzogen; es wird alkalischer als vorher, d. h. kaustisch. Boerhave

1732 meint mit den meiſten der damaligen Chemiker, daß das Aetzende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert ſich aber nicht beſtimmt, ob er die Aetzendmachung des Weinſteinſalzes als eine Uebertragung des Aetzenden aus dem Kalk anſehe. Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkſtein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam? fragt er in ſeinen Elementis chemiae. Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Andere Chemiker ſuchten die Kauſticität des gebrannten Kalkes aus anderen Urſachen zu erklären, zum Theil auf ſehr unrichtige Betrachtungen geſtützt, wie denn z. B. Brand in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweiſen ſuchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, ſcharfe Theile, welchen er ſeine Schärfe verdanke; das laſſe ſich durch Deſtillation deſſelben mit Urin beweiſen, wo ſie ſich entwickeln. Die faſt allgemein angenommene Anſicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß dieſe ſich auf das Alkali übertragen laſſe, daß Kauſtiſchwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff ſei. Auch Macquer, der dieſe Anſicht ſpäter beſtritt, pflichtete ihr früher bei, wenigſtens iſt mit ihr ganz im Einklang, was er in ſeinen Eléments de chymie pratique (1751) über die Aetzendmachung des Kali's ſagt: Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, aquiert une si grande causticité. Cette question nous parait une des plus délicates et des plus difficiles à resoudre que nous offre la chymie. Brand. Macquer.

Bis hierher hatte man zwiſchen ſolchen Laugenſalzen, welche mit Säuren efferveſciren, und ſolchen, die es nicht thun, keinen weſentlichen Unterſchied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieſelben Körper, nur von verſchiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieſelbe Säure von verſchiedener Stärke machen kann. Das Aufbrauſen mit Säuren wurde erſt ſpäter als das Weggehen eines beſtimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung geweſen iſt. Viele Chemiker ſahen noch um 1700 dieſes Aufbrauſen nicht als eine Ausſcheidung einer luftförmigen Subſtanz an, ſondern nur als einen mechaniſchen Tumult; ihre Anſicht drückt N. Lemery Genauere Unterſuchung der Efferveſcenz.

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Genauere Untersuchung der Effervescenz.

1675 in seinem Cours de chymie gut aus, wenn er sagt: L'alcali est une matière terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Effervescenz sich entwickelt, so werde ich genauere Angaben darüber in der speciellen Geschichte der Kohlensäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewiesen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Effervesciren eines Alkali's dem Aetzendsein desselben entgegenzusetzen. Man war sogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren sich entwickelnde Gas ganz von den ersteren herrühre; Hales meinte in seinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Destillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung sichtbar wurde, sondern das Wasser aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatischen Apparat in diese zurückstieg — die Säuren seien Körper, welche viele Luft absorbiren, und die Luftentwicklung bei Mischung von Alkalien mit Säuren komme theilweise von den letzteren her. Diese Unbestimmtheit in den Meinungen über die Effervescenz und ihren Zusammenhang mit der Kaustricität dauerte fort, bis Black seine Arbeiten diesem Gegenstande zuwandte, und über die Ursache der Kaustricität der Alkalien Ansichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Black.

Black wurde zu diesen Untersuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinsichtlich der verschiedenen Wirksamkeit der verschiedenen Arten kaustischen Kalkes in Bezug auf die Auflösung der Harnsteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwasser werde zu diesem Zweck am besten aus Kalkstein gemacht, und dieses sei besser, als das mit gebrannten Austerschalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm sich vor, verschiedene solcher kaustischer Körper zu untersuchen, und 1755 bereits lagen als Resultate dieser Forschung die Beweisführung, daß die Magnesia eine besondere Erde sei, und die Aufdeckung des Unterschiedes zwischen ätzenden und effervescirenden Laugensalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch seiner Arbeiten bekannt geworden

ſind, geht hervor, daß er anfänglich ſelbſt an die Exiſtenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk dieſen kauſtiſch mache, und ſich von ihm an Alkalien übertragen laſſe. In einem ſeiner erſten Experimente unterſuchte er, ob dieſe Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieſer lange Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müſſe hierbei leichter werden, allein er fand, daß er ſchwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabſorption ſtattfindet. Er ſtellte nun entſprechende Verſuche mit Magneſia an; zuerſt ſtellte er feſt, daß die mit Säuren aufbrauſende Magneſia bei dem Glühen ſtark an Gewicht abnimmt, daß ſie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren brauſt, aber doch mit ihnen ganz dieſelben Salze bildet, wie nicht geglühte Magneſia. Er nahm ſich jetzt vor, die Subſtanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magneſia weggeht, und deren Abſcheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläſernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage verſah, und erhitzte die erſtere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur ſehr geringe Menge Waſſer, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete ſich Black's Gedankengang ſpecieller darauf, daß hier ein Gas entwichen ſein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl daſſelbe Gas ſein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba ſich entwickelt Er unterſuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflöſung von calcinirter Magneſia in Säure durch mildes Laugenſalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches ſie nach der Fällung effervescirend macht, und fand, daß ſie es nur von dem Laugenſalz nehmen könne. Es müſſen alſo auch die Laugenſalze im effervescirenden Zuſtande das Gas in ſich enthalten, welches bei dem Glühen von magnesia alba ſich aus dieſer entwickelt, und ſie verbinden ſich weiter nur mit Säuren, indem ſich dieſes Gas ausſcheidet; bei der Niederſchlagung eines Magneſiaſalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magneſia, mit welcher vereinigt es ſich niederſchlägt. Er machte zur Beſtätigung dieſer Anſicht noch einen quantitativen Verſuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löſte ſie dann in Schwefelſäure auf, was ohne Aufbrauſen vor ſich ging; die Löſung ſchlug er mittelſt Pottaſche nieder. Der Niederſchlag wog, gewaſchen und getrocknet, faſt genau ſo viel, wie die urſprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt ſich in jeder Beziehung wie dieſe; die Pottaſche hatte an die

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Black.

Ansichten über die Kaustícität der Alkalien und des Kalkes. Black.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu effervescirender magnesia alba zu werden. Er untersuchte das Gas, welches sich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es besonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identisch ist mit dem bei der Gährung sich entwickelnden Gas.

So kam Black zu dem Schlusse, daß die effervescirenden Erden und Alkalien ein Gas als Bestandtheil in sich enthalten, welches aus den ersteren durch Hitze austreibbar ist, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von diesem Gas befreiten Alkalien und Erden ätzend sind, und daß ihre Aetzbarkeit also nicht auf einem Gehalt an einem besondern Stoff beruht, sondern ihnen im ganz reinen Zustande eigenthümlich ist; daß sie ätzend gemacht werden durch Abscheidung der fixen Luft; daß der Aetzkalk die Alkalien kaustisch macht, nicht durch Abgabe einer ätzenden Materie an sie, sondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieser Gasart erkannte er, daß sie die Alkalien in einem gewissen Grade neutralisirt, durch Verbindung mit ihnen ihre ätzenden Eigenschaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Ursachen des Kaustischseins und Nichtkaustischseins der Alkalien Aufschluß zu geben, so wurde sie doch hartnäckig bestritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob sich die alte Ansicht, daß Kausticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche sich von einem Körper auf den andern übertragen lasse, mit neuer Kraft. Dies geschah namentlich in Meyer's Theorie über das Acidum pingue.

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienstvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in seinen »Chymischen Versuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöschten Kalkes, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Ansicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angesehen, daß sie die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Wasser; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhitze, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieser sei es, welche ihn ätzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugensalze seien die eigentlichen Alkalien, so rein man sie darstellen könne,

und das Aufbrauſen mit Säuren komme ihnen als eine weſentliche Eigenſchaft zu. Brauſen ſie mit Säuren nicht auf, ſo komme dies daher, weil ſie ſchon mit einem ſäureähnlichen Körper verbunden ſeien; ſo z. B. brauſe eſſigſaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelſäure auflöſe. Nach dem Brennen des Kalkes brauſe er nicht mehr mit Säuren; es müſſe ihm alſo ein ſäureähnlicher Stoff zugetreten ſein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche ſich während des Brennens mit ihm verbinde, müſſe ſelbſt ſaurer Natur ſein. Um dieſer Feuermaterie einen chemiſchen Namen zu geben, bezeichnete ſie Meyer als acidum pingue, fette Säure, aus dem Grunde, weil die ſeiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ätzenden) eine fettähnliche Beſchaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen laſſen. Die ätzenden Alkalien ſind alſo nach Meyer Mittelſalze, beſtehend aus Alkali und acidum pingue; die Darſtellung derſelben geht aus von der des Kalkſalzes, welches erhalten wird, indem man das acidum pingue bei ſeinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kali-, Natron- und Ammoniakſalz z. B., werden dargeſtellt durch Zerſetzung des Kalkſalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalkſalze die Säure, und werden dadurch ätzend, während der Kalk, ſeiner Säure und ſomit der Urſache ſeiner Kauſticität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalkſalze wird aber das acidum pingue theilweiſe ſchon durch Waſſer ausgetrieben, und da es faſt reine Feuermaterie iſt, ſo muß eine ſtarke Erhitzung ſtattfinden.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

So weit iſt gegen die Meyer'ſche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems aus, nichts einzuwenden; ſie bekümmert ſich nicht um die quantitativen Erſcheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom acidum pingue iſt die letzte bedeutende theoretiſche Leiſtung der Richtung, welche durch die Aufſtellung der phlogiſtiſchen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräſentirt dieſe Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wiſſenſchaft durch conſequente Erklärung und Zuſammenfaſſung iſolirter Thatſachen erwuchſen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenſo iſt der Umſturz der Theorie vom acidum pingue das Vorſpiel der Widerlegung der ganzen Phlogiſtontheorie; in allen Einzelnheiten gleichen ſich die Reform der Lehre von der Kauſticität durch Black und die ſpätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoiſier; in allen Einzelnheiten entſprechen ſich die Einwürfe, welche die Anhänger der

Ansichten über die Kaustizität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

älteren Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf welchen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man sich endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's Theorie und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in Harmonie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, welche die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modificationen, die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei der speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werden.

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Vernachlässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrechen, die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinungen zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum pingue in gar zu vielen Fällen als Vehikel zu gewagten Erklärungen gebraucht; auf dem Gehalt an ihm sollte die Kaustizität der Alkalien beruhen, und es sollte auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften der Säuren sein. In den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sollte, wäre also die stärkste Kaustizität zu suchen; diese aber ist in ihnen vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als durch das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei der Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidum pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermaterie, welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. Somit stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons überein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte mit Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken von Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern vielmehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch das acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Körper, des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum pingue, welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Säure verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch die Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennung von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in der Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer kann

man durch die Hitze der Sonnenſtrahlen, wenn man ſie auch durch ein Brennglas verſtärkt, Kalk nicht kauſtiſch brennen.

Ansichten über die Kaustcität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die ſcheinbare Einfachheit ſeiner Erklärungsweiſe, der Umſtand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenſchaft, das Aetzendſein, durch den Gehalt an einer beſtimmten Subſtanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenſchaft auf nichts weiter beruhen ſollte als auf dem Verluſt eines Beſtandtheils, ließen viele Chemiker an die Exiſtenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktiſcher Chemiker, für Alles, was die Aetzendmachung der Alkalien angeht, ſo beſtimmte und brauchbare Vorſchriften gab, daß dieſe Operationen nach ſeinen Angaben beſſer gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Richtigkeit ſeiner theoretiſchen Anſichten betrachtet wurde.

Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Zwiſchen den Anhängern Black's und Meyer's entſpann ſich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweiſe beſchäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aetzendwerden etwas auf, und iſt dies die Urſache der Kauſticität; oder verliert er etwas, und iſt dies die Urſache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber dieſe Fragen äußerten ſich viele Chemiker und mit ſehr verſchiedenen Anſichten.

Für Black's Lehre erklärten ſich offen zuerſt mehrere ſeiner Landsleute. David Macbride, der ſpäter als Wundarzt ſich rühmlichſt bekannt gemacht hat, trat in ſeinen Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc. (1764) der Anſicht bei, daß das Kauſtiſchwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demſelben Sinne äußerte ſich Cavendiſh in ſeiner 1766 erſchienenen Arbeit über die Kohlenſäure.

Zu dieſer Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutſche Chemiker hingen ihr an; unter den franzöſiſchen vertheidigte ſie hauptſächlich Baumé, und ſtützte ſich auf ſie in den Erklärungen, welche er in ſeinem Manuel de chymie 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, ſeine Anſicht an die ſchon von Lemery ausgeſprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und ſeine Erklärungen ſind ſonſt die von Meyer gegebenen.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aetzkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ätzenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ätzende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aetzendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kausticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verrathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia, welche von 1786—1796 unter dem Titel: Collectanea ad botanicam etc. spectantia fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

ſigkeit allerdings der Meyer'ſchen Theorie zur großen Beſtätigung gedient hätte, daß man nämlich vermittelſt der Hitze der Sonnenſtrahlen Kalk nicht kauſtiſch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte Wiegleb, auf verſchiedene, nicht von ihm ſelbſt angeſtellte, aber ihm doch zuverläſſig erſcheinende Verſuche ſich berufend. Er vergaß hier, daß dieſe Frage längſt ſchon erledigt war, inſofern als eine bekannte Thatſache daſtand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennſpiegels allerdings an Gewicht zunehmen, und daß alſo die Feuermaterie, welche dieſes hier bewirken ſollte, mit der identiſch ſein muß, die durch Verbrennung irdiſcher Stoffe entſtehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung mit Kalk dieſen ätzend machen ſollte. Das Letztere zeigte aber noch beſonders der Wiener Apotheker Johann Jacob Well in ſeiner »Rechtfertigung der Black'ſchen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb dagegen gemachten Einwürfe« (1771), der das Experimentum crucis anſtellte, und Kalk vermittelſt eines Brennſpiegels kauſtiſch brannte, ihn auch ſo zubereitet mit ganz denſelben Eigenſchaften begabt fand, welche auf gewöhnliche Weiſe gebrannter Kalk hat. Das Letztere beſtätigte auch Bucholz in ſeinen »chemiſchen Verſuchen über das Meyer'ſche acidum pingue« (1771). Allein noch gaben die Anhänger dieſer Lehre die Sache nicht verloren; die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Waſſer glaubten ſie durchaus nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der Kalk bei dem Brennen eingeſogen habe, erklären zu können. Der Greifswalder Profeſſor der Chemie, Chriſtian Ehrenfried Weigel, hielt es namentlich in ſeinen Observationibus chemicis et mineralogicis (1771), feſt, daß dieſe Erſcheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemiſche Verbindung beſtimmt erweiſe, ohne daß er jedoch für dieſelbe Meyer's Ideen über das acidum pingue in ihrem ganzen Umfange anerkannte. Well veröffentlichte deßhalb abermals eine »Forſchung in die Urſache der Erhitzung des ungelöſchten Kalkes, nebſt einigen freimüthigen Gedanken über die deſſen Erhitzung bewirken ſollende Feuermaterie« (1772) und ſuchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines ſolchen hypothetiſchen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit ſeiner Anſicht beſondern Anklang zu finden. Weigel replicirte; beſonders aber glaubte Wiegleb die Exiſtenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den Anmerkungen, die er zu ſeiner Ausgabe von Vogel's Lehrſätzen der Chemie machte, eine Erklärung, welche die Anſichten Black's und die der Anhänger

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

einer Feuermaterie versöhnen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen fixe Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem erstern Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner Dissertatio de aëre fixo (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechselungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irrthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines acidum pingue ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen ätzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte; der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Fleinsthal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen Annis Historico-Naturalibus (1769—1772) und in seinen Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus (1772); seine Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquerschen Wörterbuches 1783.

Ueberſetzung des Macquer'ſchen Wörterbuches 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöſchten Kalk nothwendig anzunehmen ſei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage ſeines Werkes (1778) die Aetzbarkeit des gebrannten Kalkes und ſeine Erhitzung mit Waſſer ſehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ätzenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, dieſe Erſcheinung zeigen, nur aus dieſer Urſache den Zuſammenhang organiſcher Körper aufheben und ſich als kauſtiſch ausweiſen.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Die Frage, ob die Kauſticität neben dem Freiſein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer beſondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erſt dann allgemein entſchieden, als Lavoiſier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieſer Gelehrte ausgeſprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerſpruch angenommen wurde. In ſeinen Opuscules physiques et chymiques hatte Lavoiſier 1774 auch die Kauſticität und ihren Gegenſatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Anſichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, ſondern er ſprach ſie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoiſier giebt hier einen Bericht über die verſchiedenen Anſichten hinſichtlich der Kauſticität; ſeine Angaben über Black's Theorie ſind ſehr trocken, kurz und unbefriedigend; um ſo vollſtändiger werden die Anſichten über das acidum pingue und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, ſo daß die Sache wirklich in dieſer Darſtellung ausſieht, als ob der Standpunkt der Wiſſenſchaft der Art ſei, daß ihm die Hypotheſe einer Feuermaterie als Urſache der Kauſticität bisher am beſten entſprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Anſicht geweſen ſei, die nicht überzeugt habe. Nachdem ſo der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutraliſirt, und die Sache noch gar nicht entſchieden ſcheint, entſcheidet ſie Lavoiſier, und zwar genau wie Black.

Erledigung des Streits über die Kauſticität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogiſtiſche Theorie die herrſchende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterſchieds zwiſchen kauſtiſchen und nichtkauſtiſchen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine beſondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kauſticität nicht mehr nöthig befunden. - Ein beſonderer Grundſtoff des Aetzendſeins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch iſt der Glaube an ihn noch nicht ganz verſchwunden; die Homöopathen benutzen ſogar ſeine Heilkraft, wie denn

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereitung und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich über die Kausticität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtanner (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Destillat von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu haben glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destillation von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wasser in concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer Streitpunkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt hatte. Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nämlich das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig gebildet sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den Gang kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Punktes ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur wenig geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches aus den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin aus, daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es nur in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser aufschwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung über den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert sich

Basilius Valentinus.

Basilius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, daß er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung schon existirend angenommen habe; indeß ist sein Ausspruch nicht bestimmt; er sagt nur: im Nebenholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht also nicht aus, daß es erst durch die Verbrennnng erzeugt werde. Auf diesen Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sich die Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsus in seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharmacopoea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemicum (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Févre in seinem

Hiärne.

Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne spricht sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin aus,

daß zwar das flüchtige Laugenſalz, welches man bei der trocknen Deſtillation von Gewächſen manchmal erhalte, als erſt unter dem Einfluß der Hitze gebildet anzuſehen ſei, daß aber das fixe Alkali, welches ſich aus der Aſche der Pflanzen ziehen laſſe, in den letzteren ſchon vor der Verbrennung enthalten geweſen ſei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation des sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und ſuchte beſonders für dieſe Holzart die Präexiſtenz des Alkali's ſchon vor der Verbrennung zu beweiſen. Seine Anſicht war, das Alkali ſei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung werde die Säure zerſtört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geſchaffen. Er bereits ſuchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auflöſungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzuſtellen.

Anſichten über die Entſtehung der Alkalien.

Bourdelin.

Aber ſehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengeſetzte Anſicht, daß das Alkali keineswegs ſchon gebildet in der Pflanze exiſtire, ſondern daß es vielmehr erſt durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten ſchon van Helmont und Boyle, und zwar ſagt Letzterer (deſſen Zweck es iſt, nachzuweiſen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu betrachten ſei, ſondern eher als erſt gebildet, als zuſammengeſetzt angeſehen werden müſſe) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als ſolches, nur dem Feuer ſeine Entſtehung verdanke. Im Chemista scepticus (1661) erklärt er ſich folgendermaßen: Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incineratorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quamvis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter incinerationem, nequit produci. Den erſten ausführlichen Beweis für dieſe

Boyle.

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Profeſſor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenſchaft er durch Macquer 1770 erſetzt wurde. Er ſtarb 1777. Seine chemiſchen Schriften beſchränken ſich auf wenige, in den Memoiren der Pariſer Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Core.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Core zu führen, von welchem ein Discourse denying the praeexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Fäulniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Lemery. Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht Stahl. an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl. Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingeäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holze die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe ſie ſich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen dieſe Theile einander ganz nahe, und würden ſomit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Stahl beruft ſich noch auf folgenden Verſuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche ſich durch große Ergiebigkeit an feuerfeſtem Laugenſalz auszeichnen. Man trockne ſie und ziehe ſie mit Weingeiſt aus, ſo lange dieſer etwas aufnimmt. Das ſo extrahirte Holz behandle man mit kochendem Waſſer; dieſes werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlaſſen. Allein durch Erhitzen des Rückſtandes aus dieſem Waſſer erhalte man kein wahres Laugenſalz, denn der Weingeiſt habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müſſe, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechſelnde Behandlung mit Weingeiſt und mit Waſſer habe man die Beſtandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung ſonſt bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde.

Ansichten über die Entſtehung der Alkalien. Stahl.

In eben der Weiſe äußert ſich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung ſaurer Salze in alkaliſche, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1717 enthalten, und beweist ſeine Anſicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie ſich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, ſei die Hälfte Waſſer, ein Viertel Alkali oder alkaliſche Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Deſtillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen ſaures Waſſer ziehen; der Rückſtand in der Retorte ſei eine Erde, aus welcher ſich kein alkaliſches Salz ausziehen laſſe. In jenem ſauren Waſſer betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen beſtimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Waſſer ſei, laſſe ſich leicht erweiſen; laſſe man gereinigten Salpeter ſo lange ſchmelzen, bis er keine Blaſen mehr werfe, ſo verliere er die Hälfte ſeines Gewichts; löſe man die Maſſe in Waſſer auf, ſo erhalte man wieder die urſprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (ſechzehn Unzen) die Hälfte Waſſer und vier Unzen Säure, ſo können nur vier Unzen alkaliſche Erde darin ſein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; dieſe müſſen, nach Geoffroy, ſich nothwendig erſt bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden.

St. F. Geoffroy.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese Deductionen, obwohl auf Versuche gegründet, in denen Alles falsch ist, fanden damals Beifall; über die Entstehung des feuerfesten Laugensalzes sprach sich ganz in demselben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkalischen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen ist, und von jener Zeit an glaubte man fast allgemein, alles Alkalische in der Natur sei ein secundäres Product, das flüchtige Laugensalz werde durch Fäulniß, das feuerfeste durch Verbrennung aus Säure, Phlogiston und elementarer Erde zusammengesetzt. Wie diese Zusammensetzung vor sich gehe, darüber waren die Begriffe etwas unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Uebersetzung von des Letztern Conspectus chemiae folgendermaßen zusammen: Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu. — Die Hauptsache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden sei. Die Ansicht jener Zeit über diesen Gegenstand repräsentirt Boerhave so gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in seinen Elementis chemiae (1732) zu beweisen sucht, daß alles fixe Laugensalz nicht von Anbeginn der Erde bestanden habe, sondern daß, was davon vorhanden ist, erst durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden sei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfesten Laugensalzes angegeben hat, sagt er weiter: Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus. Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerstört, so zeige sich kein Laugensalz: Perpendere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in

Neumann.

Demachy.

Boerhave.

praesentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, per tempus cariosa iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum alkalini fixi dederunt. Das Alkali gehöre alſo der Pflanze gar nicht als conſtituirender Beſtandtheil an, weder ihrem Safte noch ihren feſten Theilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum docet, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; sive humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Iterumque pronunciamus, conflari ignis urentis actione, non operatione naturali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave ſtellt nun noch einmal ſeinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, und beweiſt die Entſtehung des Alkali's bei der Verbrennung beſonders noch durch die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem Verbrennen geben; ſo wenig als dieſes Glas, ſo wenig ſei auch das Alkali Beſtandtheil der unverſehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui experimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcalinos, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda esse per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, aeque hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de cineribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate conficitur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegetante, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino fatendum.

Ansichten über die Entſtehung der Alkalien. Boerhave.

Eine ſolche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend ſein. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Anſicht, das Alkali präexiſtire in den Pflanzen ſchon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Experimente gehörig zu unterſtützen wußten. Der Erſte, welcher gültige experimentelle Beweiſe für die Präexiſtenz der Alkalien in den Pflanzen gab, war Marggraf, welcher eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand in den Schriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang ſeiner Arbeit war der, daß er zu zeigen ſuchte, in einem natürlichen Pflanzenſaft, oder in einem Theil eines ſolchen, wie in Weinſtein und Sauerkleeſalz, laſſe ſich fixes Alkali nachweiſen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes oder ſeiner feſten Theile vorausgegangen ſei. Er führte an, daß Weinſtein in kochendem Waſſer aufgelöst und mit Kreide geſättigt eine Lauge gebe, welche auf Zuſatz von Salpeterſäure ſchöne Salpeterkryſtalle liefere; in den letzteren ſei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; alſo müſſe dies auch

Marggraf.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlußfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: Analecta de Tartaro (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

Spielmann.

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine Institutiones Chemiae (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

in einer Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Anſicht Macquer's anführen, der Alles zu Gunſten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am ſorgfältigſten geſammelt hat. Gegen dieſe Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; Bergman erklärte ſich in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's chemiſchen Vorleſungen (1775) dagegen, vorzüglich aber Wiegleb*), welcher die von Marggraf angeſtellten Verſuche wiederholte, und in derſelben Richtung weiter fortſetzte (in ſeinen chemiſchen Verſuchen über die alkaliſchen Salze, 1774). Wiegleb ſuchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali ſchon in den nicht verbrannten Pflanzen präexiſtire, ſondern auch, daß in dieſen alles Alkali fertig gebildet enthalten ſei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden ſei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung anſehnlich mehr deſſelben erhalte, als urſprünglich dageweſen ſei. Dieſe Theorie gab alſo die Präexiſtenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Anſichten waren ſchon länger ausgeſprochen worden; Henkel hatte ſich bereits 1722 in ſeiner Flora saturnizans dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis Macquer als der letzte und bedeutendſte Vertheidiger dieſer Lehre auftrat. Widerſprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden ſich entgegengeſetzten Parteien, die man ſo zu vermitteln ſuchte; Spielmann behauptete, in dem Weinſtein ſei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und Wiegleb, in ihm ſei da ſchon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — Macquer in

Anſichten über die Entſtehung der Alkalien.

Wiegleb.

*) Johann Chriſtian Wiegleb, geboren 1732 zu Langenſalza, ſtarb als Oberkämmerer und Apotheker daſelbſt 1800. Die deutſche Pharmacie und die wiſſenſchaftliche Chemie verdanken ihm viel; ſeine vorzüglichſten Schriften ſind: »Handbuch der allgemeinen Chemie« (1ſte Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »Deutſches Apothekerbuch« (gemeinſchaftlich mit Schlegel, 1793); »Chemiſche Verſuche über die alkaliſchen Salze« (1774); »Reviſion der Grundlehren von der chemiſchen Verwandtſchaft der Körper« (1777); »Geſchichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit« (1790 — 1791); »Hiſtoriſch-kritiſche Unterſuchung der Alchemie« (1777). Auch als Ueberſetzer war er ſehr thätig.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Macquer.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unversehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung weit weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

Erledigung der Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Nässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

die (irdenen) Tiegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei ſtarkem Feuer mehr von dem Laugenſalz auf, und bei gelindem weniger. In dieſer Art fand Alles, was man für die künſtliche Hervorbringung der Laugenſalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung. Anſichten über die Entſtehung der Alkalien.

Dieſe irrige Anſicht hätte ſich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbeſtritten geblieben wäre; er hatte dieſer Anſicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derſelben ſind alle Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems. Mit dem Umſturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogiſtiſchen Theorie betrachtete man jenen Gegenſtand vorurtheilsfreier, und ſeit dieſer Zeit iſt über die Präexiſtenz der Laugenſalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Anſicht, daß ſie nur unter dem Einfluß des Feuers geſchaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend ſcheint dies jetzt zu ſein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier ſehen wir wieder, — wie in ſo vielen Beiſpielen, welche uns die Geſchichte der Naturwiſſenſchaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwiſchen entgegengeſetzten Anſichten man erſt zu Reſultaten gekommen iſt, deren Inhalt man jetzt als ſich ganz von ſelbſt verſtehend anzuſehen gewohnt iſt.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretiſche Frage über die Alkalien, die hinſichtlich ihrer Conſtitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkaliſcher Subſtanzen angeführten Eigenſchaften zu dieſen rechnete.

Wie ſchon oben angegeben wurde, gab das feuerfeſte Laugenſalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewiſſer Beziehung analoge, Subſtanzen mit ihm in eine Klaſſe zuſammenſtellen zu laſſen. Von dem Alcali fixum findet man das Ammoniak als Alcali volatile zuerſt bei den Jatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterſchieden. Eine weitere Unterſcheidung des feuerfeſten Alkali's in ſog. vegetabiliſches und mineraliſches (Kali und Natron) machte man erſt 1736. Eintheilung der Alkalien.

Dieſe Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte ſich bald in der Eintheilung der alkaliſchen Subſtanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer unterſuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollſtändigung deſſen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müſſen wir alſo noch

Einiges in Betreff der früheren Betrachtungen und Eintheilungen der Erden hinzufügen.

Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen. Definition derselben.

Als gemeinsame Kennzeichen der Erden dienten im Anfang der Entwicklung chemischer Kenntnisse vorzüglich die Feuerbeständigkeit und die Unlöslichkeit im Wasser; auf letzteres Kennzeichen war man hauptsächlich durch den Umstand verleitet gekommen, daß man für Erden, wie die Kalkerde z. B., welche keineswegs unlöslich sind, als den reinen Zustand den kohlensauren ansah. Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser sind die distinguirenden Eigenschaften der Körper, welche schon die Alchemisten unter dem Collectivnamen Erde bezeichnen, und bleiben fortwährend die charakteristischen Merkmale für die Erden, denen die verschiedenen Chemiker noch verschiedene andere, mehr untergeordnete, hinzufügen. Den Begriff der Erde bestimmte Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) sehr vollständig, indem er ihn gab: Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens. Die Feuerfestigkeit wurde stets als ein wesentliches Kennzeichen der Erden anerkannt, und es erregte deßhalb vieles Aufsehen, als Marggraf 1768 eine wahre aber flüchtige Erde durch Destillation des Flußspaths mit Schwefelsäure erhalten haben wollte; der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerlöslichkeit bestimmte noch Bergman, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden solle, mindestens noch in dem Tausendfachen seines Gewichts an siedendem Wasser unlöslich sein müsse.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darstellbare Substanzen in ihrem Zusammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Ansichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundstoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegten, wie denn z. B. Becher darunter geradezu Element verstand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten hypothetischen Grundstoffe verglasbare, brennbare und mercurialische Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Ansicht war, es existire Eine Primitiverde, und was man als besondere Arten von Erden unterscheide, seien nur Spielarten und Verunreinigungen jener ersten Erde. Für diese Primitiverde hielt Becher die verglasbare Erde, und Stahl und alle Anhänger des phlogistischen Systems, selbst noch Macquer, folgten ihm darin nach; die ver-

glasbare Erde glaubte man am reinſten in dem reinen Kieſel zu ſehen.

Doch wurde bald von den Chemikern eingeſehen, daß die Suppoſition einer Primitiverde als des hauptſächlichen Beſtandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieſer Körper hat, als die empiriſche Aufſtellung ſolcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir raſch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterſchieden waren die Kieſelerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche ſich mit Säuren verbinden. — Mehr nach phyſikaliſchen Kennzeichen als nach chemiſchen, und von den letzteren hauptſächlich die Einwirkung des Feuers bei Zuſatz verſchiedener Subſtanzen berückſichtigend, theilte Pott in ſeiner Lithogeognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch ſich darüber auszuſprechen, ob er eine dieſer Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verſchiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerſt entdeckte als eine von dem Kalk weſentlich verſchiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derſelbe that 1760, wie auch Black ſchon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in ſeiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieſelerde als einfache Erdarten unterſchied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinſchaftlichen Grundſtoff beſitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzuſehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Oxyde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hiſinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich ſtellte Berzelius 1828 die Thorerde feſt, und Moſander entdeckte ſeit 1839 das Lanthanoxyd und die daſſelbe begleitenden Erden.

Entdeckung der verſchiedenen Erden.

Hier iſt wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuſchalten, die ſich ſpäter als aus ſchon bekannten Körpern beſtehend ausweiſen. Bergman glaubte in ſeiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine beſondere Erde annehmen zu müſſen, da dieſer Edelſtein nach ſeinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieſelerde enthalten könne;

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

allein später, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), sprach er nicht mehr von dieser vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edelerde unterschieden worden war. — Wedgewood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Zusatz von reinem Wasser gefällt werde; er nannte sie Australerde, auch als Sydneia wurde sie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote stehenden kleinen Menge des australischen Sandes nur Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd fand, und Hatchett zeigte 1798, daß diese wirklich seine alleinigen Bestandtheile seien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantspath sei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieselerde und Thonerde bestehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem sächsischen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Agusterde nannte, weil sie mit Säuren geschmacklose Salze bilde; Vauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff selbst fanden aber 1803, daß diese vermeintliche neue Erde basisch phosphorsaurer Kalk sei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Thelike, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Ansichten über die Constitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber schon 1820 als problematisch bezeichnete, und 1824 als basisch phosphorsaure Yttererde erkannte.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden. Eintheilung der letzteren.

Frühe hatte man schon bemerkt, daß verschiedene Erdarten sehr verschiedene chemische Eigenschaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos ist, während andere sich mit ihnen zu Mittelsalzen verbinden und in dieser Hinsicht sich den Alkalien anschließen. Solche Erden nannte man schon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenschaften erkannt hatte. Diese alkalische Eigenschaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu sehr verschiedenen Ansichten über die Ursachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrschende gewesen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutralisire, ein verborgenes Alkali in sich enthalten müsse, und suchte an ihre Stelle eine Theorie zu setzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in seiner Zusammensetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutraliſiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß dieſe Erde alkaliſcher Natur ſei (vergl. Seite 26). Indeß wurde doch die Bezeichnung alkaliſcher Erden in der Folge ſtets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterſchied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die erſteren durch die letzteren aus ihren Auflöſungen gefällt werden, und die alkaliſchen Erden insbeſondere dadurch, daß ſie Säuren ſättigen können. So waren die hauptſächlichſten Schritte gethan, welche unſerer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogiſtiſchen Theorie ſtellten zwar zuerſt auch noch die Erden, ohne ſie weiter abzutheilen, den Laugenſalzen gegenüber, aber ſchon Fourcroy unterſchied 1793, in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie, von der Kieſelerde und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als substances salinoterreuses, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebſt dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er dieſen überhaupt alle Subſtanzen zuzählte, welche die Säuren vollſtändig neutraliſiren können. Mit dieſen verſchiedenen Anſichten war die Claſſification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die baſiſchen Subſtanzen befolgt; man unterſchied Alkalien, alkaliſche und eigentliche Erden. Wie man ſpäter neben dieſe Subſtanzen auch die Metalloxyde als baſiſche Körper ſtellte, werden wir in dem Abſchnitt über die Salze ſehen; wie die Glieder jeder der genannten Klaſſen von baſiſchen Subſtanzen ſich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufſtellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kieſelerde, hinweggenommen wurde, kann erſt bei der ſpeciellen Geſchichte der betreffenden Subſtanzen beſprochen werden.

Erkenntniß des Verhältniſſes zwiſchen Alkalien u. Erden, Eintheilung der letzteren.

In Beziehung auf die Conſtitution der Alkalien, zu deren Geſchichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres ſchon oben bei der Mittheilung der Anſichten über die Kauſticität angeführt. Ich habe eben noch eingeſchaltet, in welcher Weiſe man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog ſind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Conſtitution der Alkalien und die der Erden ſpäter in Eins zuſammenfällt. Wie ſich unſere heutigen Kenntniſſe über dieſen Gegenſtand heranbildeten, wollen wir jetzt betrachten.

Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden.

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerſt Meinungen

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Lemery

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausgesprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstanden seien, Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen; alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen Becherianum ausdrückt.

Stahl.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Diese Hypothesen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Chemikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit der Annahme dieser Meinung fielen die früheren Ansichten über die Constitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemischen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausgebildet hatten. Es wurden hier die Metallkalke für einfache Körper gehalten; ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht, verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Beziehung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe fruchtloser Versuche angestellt, um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten; Bergman in seiner Sciagraphia (1782) äußerte sich bereits, daß der Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalke gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

dem Kali ſei dieſer erdige Beſtandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutſcher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 geleſenen Abhandlung dahin erweiterte, dieſe Erden ſeien mit Phlogiſton zu den genannten Alkalien verbunden; allein dieſe Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräſentanten des phlogiſtiſchen Syſtems zur Zeit ſeiner Bekämpfung nicht angenommen. Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden.

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogiſtiſchen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Syſtems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte ſich für dieſe Subſtanzen bald, daß ſie mit Wahrſcheinlichkeit als zuſammengeſetzte betrachtet werden müſſen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalke, wurden als Verbindungen, und zwar als ſauerſtoffhaltige, erkannt; mit Zuverſicht zog hieraus ſchon Lavoiſier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden ſolche Verbindungen ſeien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemiſch einfachen Körpers ſprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zuſammenſetzung der erſteren vermuthe; in ſeinem Traité élémentaire (1789) ſprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallſalzen die Säure und die Baſis ſauerſtoffhaltig ſei, auch wohl in den Erdſalzen die Baſis ſauerſtoffhaltig ſein müſſe, und daß die Erden wahrſcheinlich Oxyde ſeien, deren Metalle zum Sauerſtoff größere Affinität haben, als Kohle, und deßhalb nicht reducirbar ſeien. Dieſe Vermuthung Lavoiſier's ging alſo zunächſt auf die Erden; für dieſe beſtimmte er im Voraus, daß ſie Oxyde ſeien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zuſammenſetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen ſeiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerſtoff für das Band hält, welches die Säure ſich mit der Baſis vereinigen laſſe, ſich indirect als wahrſcheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien dieſe Anſicht gehabt habe. Lavoiſier.

Dieſe Vorausſagung Lavoiſier's ſchien ſich in der That bald beſtätigen zu ſollen. Ruprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Tondy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem ſtudirte, machten nämlich 1790 ihre Verſuche über die Metalliſirung Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metalliſirung der Erden.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

der Erden bekannt. Ihre ersten Versuche gingen dahin, die Erde des Tungsteins und des Wasserbleies (die Wolfram- und Molybdänsäure) zu metallisiren. Es mußten sehr unreine Zusätze oder sehr eisenreiche Tiegel angewandt worden sein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Tiegels bestanden zu haben scheinen, hatten das specifische Gewicht 6,8, wenn mit Wolframsäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänsäure zu metallisiren versuchte. Durch den scheinbar guten Erfolg ermuthigt, suchten sie jetzt auch die Baryterde zu metallisiren, und im stärksten Feuer erhielten sie (aus den zugesetzten Kohlen und dem Tiegel) auch wieder metallische Körner vom spec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angesehen wurden. Es kam bei allen diesen Operationen wenig darauf an, was man in den Tiegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht starkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man so gut Metallkörner als aus der schwefelsauren und der salpetersauren. Darauf versuchten sie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metallische Körner vom spec. Gew. 7,3; ebenso ergab die Kalkerde Metallkörner vom spec. Gew. 6,6, aus deren Auflösung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeschlagen haben sollen. Alle diese Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieselerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein österreichischer Lieutenant Tihavsky setzte diese Reductionen fort; er erhielt auf demselben Wege auch aus der Alaunerde Metallkörner, allein er erklärte sich bald, wie noch mehrere andere österreichische Chemiker, z. B. der verdienstvolle Jacquin der jüngere, dahin, daß die so erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, sondern phosphorsaures Eisen seien (dies schien es ihnen in der Analyse zu sein; es war Phosphoreisen). Auch Klaproth (1791), der alsbald die Versuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Wassereisen (vgl. Hydrosiderum) als metallisirte Baryterde zu sein schien; ebenso erklärte Savaresy aus Neapel seinen Versuchen zufolge die Sache. Vollständig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuschung durch Westrumb nachgewiesen in seiner »Geschichte der neu entdeckten Metallisirung der einfachen Erden, nebst Versuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discussion über die Zusammensetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

der bis gegen 1800, wo neue Hypotheſen darüber aufgeſtellt wurden. Curaudeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Verſuchen, daß Waſſerſtoff und Stickſtoff in der Zuſammenſetzung des Kali's enthalten ſeien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 daſſelbe Reſultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Queckſilberoxyd und Kali erhitzt Salpeterſäure und Waſſer gegeben haben ſollten. Curaudeau's Verſuche wurden von einer Commiſſion des Pariſer Inſtituts für ungenügend erklärt. Aufſehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Anſichten über die Zuſammenſetzung der Alkalien und Erden aufſtellte, welche an die früheren Hypotheſen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorſtehenden von Curaudeau ſich anſchloſſen. Aus Verſuchen, die er gemeinſchaftlich mit Deſormes angeſtellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Beſtandtheilen die Kalkerde und den Waſſerſtoff, und das Natron die Bittererde und den Waſſerſtoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde ſeien nicht einfach, ſondern die erſtere beſtehe aus Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickſtoff, ſo daß ſich Kalkerde und Bittererde nur durch verſchiedenen Stickſtoffgehalt unterſcheiden. Hiernach wären die letzten Beſtandtheile der Alkalien und Erden Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff.

Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden. Curaudeau.

Guyton de Morveau.

Dieſe Schlußfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Subſtanzen angeſtellten, Verſuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterſtützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Anſichten der Chemiker. Ebenſo wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn ſie gleich im Anfange dieſes Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe ſchon im zweiten Theile (Seite 283) ſeiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zuſammenhange dieſer Grundſtoff ſeiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden ſteht. Einen ähnlichen Grundſtoff glaubte er noch in verſchiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus dieſen Subſtanzen erhalten ſollte, wenn man ſie in Salzſäure auflöſe, mit Ammoniak niederſchlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlenſaurem Kali fälle. Der Niederſchlag, der dann entſtehe, ſei ein ſtarkes Alkali, und verwandle ſich, was das Merkwürdigſte iſt, dem galvaniſchen Strome ausgeſetzt an dem poſitiven Pole in Flußſpathſäure. Dieſe Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen ſie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Verſuche um ſo weniger gelangen, je beſſere che-

Winterl.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

mische Kenntnisse der hatte, welcher sie anstellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten sich nicht länger in der Reihe der alkalischen Substanzen, und ebenso wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugestanden. Wohl aber wurde man durch alle diese verunglückten Versuche vorsichtiger in den Hypothesen über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden, und die Ansicht, daß sie durch chemische Mittel unzerlegbar seien, schien befestigter als vorher. Ueberrascht wurden somit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß sich das Kali wie das Natron durch die galvanische Elektricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darstellen lasse. Bald wurden Davy's Versuche wiederholt und bestätigt, bald seine Ansicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Oxyde darstellbarer Metalle seien, obgleich Gay-Lussac und Thénard eine Zeilang dagegen behaupteten, diese Metalle seien als Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff anzusehen. Die heutige Lehre von der Zusammensetzung der fixen Alkalien ist von Davy's Versuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweise hinzu, daß auch die Erden die gleiche Constitution haben, daß auch sie Oxyde darstellbarer Metalle sind. Berzelius und Pontin reducirten zuerst die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, stellten sie aber nur mit Quecksilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metallische Basis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieselerde stellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus diesem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den wasserfreien Chlorverbindungen, deren Darstellung 1826 Oersted gelehrt hatte. So wurde für die verschiedenartigsten Erden gefunden, was Davy zuerst für die feuerfesten Alkalien festgestellt hatte, daß sie Oxyde sind. Ueber die einzelnen historischen Umstände hinsichtlich der Darstellung dieser verschiedenen Metalle habe ich in der speciellen Geschichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenso wie ich die Erkenntniß der Constitution des Ammoniaks erst bei der ausführlichern Besprechung dieser Substanz abhandeln werde, da derselben in der allgemeinen Geschichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Classification und die Kausticität Erwähnung ge-

H. Davy.

ſchehen konnte, das genauere Studium ihrer Zuſammenſetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforſchung der Conſtitution aller anderen alkaliſchen Subſtanzen aus der unorganiſchen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterſtattung über die Erkenntniß der alkaliſchen Subſtanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir dieſen Gegenſtand als beendigt anſehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weiſe man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engern Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntniſſe über die eigentlichen Salze.

Erkenntniß des Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung deſſelben in den Salzen.

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, geſprochen; hier haben wir die Anſichten über die Salze im engern Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Baſen, zu betrachten.

Der Gegenſatz zwiſchen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, ſobald die Chemie eine wiſſenſchaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieſer Gegenſatz beſtimmt ausgeſprochen.

Sehr verſchiedene Anſichten hatte man darüber, in welcher Art dieſer Gegenſatz ſtattfinde, und in ſehr verſchiedener Weiſe bezeichnete man ihn und ſein Verſchwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieſes Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man dieſe Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche ſich dann ergeben, weder ſaure noch alkaliſche Eigenſchaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir ſchon oben geſehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinſames, — ſo, daß man ſelbſt an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und ſomit dieſe Subſtanzen nicht als einander vollkommen fremde anſah, — allein dieſe Chemiker erkannten doch den Ge-

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

genſatz zwiſchen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunkel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuſchrieb. Andere Chemikrr drücken dieſen Gegenſatz zwiſchen Säuren und Alkalien und das Aufheben deſſelben in den Neutralſalzen in anderer Weiſe, oft nur bildlich, aus; das Gemeinſame in ihren Ausſprüchen iſt nur, daß ſie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein paſſives Princip erblicken, und die Mittelſalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretiſchen Folgerungen Homberg's aus ſeinen Verſuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine beſtimmte Menge Säure neutraliſiren, folgendermaßen zuſammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verſchiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der paſſiven Kraft dieſer Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieſelben Quantitäten verſchiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieſer Säuren. Nach der Anſchauungsweiſe, die N. Lemery vorzugsweiſe vertrat, daß nämlich die Säuren ſpitzige, die Alkalien hingegen poröſe Körper ſind, nannte man auch die Säuren corpora implentia, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die erſteren auch corpora masculina, die letzteren foeminina, und die eigentlichen Salze, welche weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der eigentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze paſſendere Benennungen, ſobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß ſich ein Mittelſalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegenſatz zu sal acidum und sal alcali; ebenſo bezeichnete auch Tachenius alle Mittelſalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel ſpäter erſt kommt die Bezeichnung Neutralſalz vor, und ſpäter noch der Ausdruck Neutraliſiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da ſagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutraliſiren kam erſt in Gebrauch, nachdem man die Mittelſalze als salia

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geſchah in der Meinung, die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, ſeien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterſchieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengeſetzten Subſtanzen von alkaliſchem und von ſaurem Charakter, salia acida und alcalina; die Mittelſalze ſind keins von beiden, alſo salia neutra. Dieſe Benennung wurde bald allgemein; ſo bedient ſich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bitterſalz sal quoddam neutrum; Boerhave faßt das Kochſalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als salia neutra zuſammen. Zu derſelben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den salibus simplicibus, entſtehenden Salze salia composita zu nennen. Stahl bezeichnet in ſeiner Betrachtung von den Salzen in demſelben Sinne das ſchwefelſaure Kali als ein doppeltes Salz, und Kunkel in ſeinem »Laboratorium« den Alaun als ein sal duplicatum; auch die Bezeichnung salia media ſtammt aus jener Periode.

Benennung der eigentlichen Salze.

Was nun als Sal salsum, medium, oder neutrum zu verſtehen ſei, darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei ſalzartigen Eigenſchaften (ſtarkem Geſchmack und Auflöslichkeit) weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterſchied man als Vitriole, obgleich ſchon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als ſolche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum curſirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Ueberſetzung treu iſt. Ex metallis etiam fiunt sales, heißt es hier, post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.

Ansichten über die Metallſalze.

Die ſpäteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die erſteren ſcheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu ſein; Albertus Magnus iſt der erſte Schriftſteller, bei welchem ſich die Bezeichnung findet, und zwar zunächſt für den Eiſenvitriol, welcher in ſeiner Schrift de rebus metallicis Erwähnung findet als atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur. Der Glas-

Ansichten über die Metallsalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieser Benutzung Anlaß gab *), war übrigens schon von den Alten bemerkt worden; Plinius sagt von dem in Drusen krystallisirten (Eisen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Wasser sich ausscheidende Substanz bei ihm limus, Schlamm, genannt wird: Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. Basilius Valentinus nennt jedes krystallisirte Metallsalz Vitriol, den krystallisirten Grünspan, den Bleizucker, das salpetersaure Quecksilber sowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eisenvitriol; in seinem letzten Testament, da, wo er von dem Universal der ganzen Welt handelt, sagt er: »Der Vitriol ist den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächsten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Krystall kann gemacht werden, denn Krystall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterschied Paracelsus den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eisenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechselungen noch zusammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entstehe, und äußert sich in seinem zweiten Tractat de generibus salium: »Darum, dieweil der Vitriol der Veneri« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt ist, und ist doch ein Salz, so wird er ein Mineral und nimmt sein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüssig und glänzend erscheint, in seltsamer Form und Gestalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, sondern ist frei ein Salz, das allein in der Säure steht, und nimmt sein Corpus aus der Vermischung

*) Basilius Valentinus giebt in seinem letzten Testament, da, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortspiel, ohne Grund, ist. Er sagt von der unreinen (Kupfer und Eisen enthaltenden) Vitriollösung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwasser genannt wird, haben es doch die alten weisen Meister wegen seiner unaussprechlichen Tugend und Würdigkeit erhöhet, und Victriol oder Victriolum genannt, um der Ursach willen, weil sein geistlich Oleum alle drei Principia aller victoriae in sich hält und begreift.« — Richtiger giebt Agricola in seiner Schrift de natura fossilium die Ableitung an: Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitrioli nomen imposuit.

der Erden; aber der Vitriol nicht, ſondern allein aus der Vermiſchung der metalliſchen Corporen.« Anſichten über die Metallſalze.

N. Lemery definirt 1675 den Vitriol als ein minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse. Er berückſichtigt ſomit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu ſeiner Zeit zuerſt geſchah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten iſt; doch läßt er dies noch auf die Baſis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallſalze vitrioliſche Körper; an non videmus, acida cum metallis adunari in massas vitriolicas? fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, ſondern unter den Halbmetallen; er definirt ſie als semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia; doch zählt er nur ſolche auf (Eiſen- und Kupfervitriol), welche Schwefelſäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerkſam zu machen. Uneigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Waſſer, nicht anderer Analogien wegen, laſſen ſich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima atque iisdem arcte adhaerescentia, concrescunt una in glebulas, in aqua dilui aptas integre, sine ulla faece omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.

Faſt gleichzeitig mit dieſen Ausſprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbeſtimmt auf jedes Metallſalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelſalzen trennten, bereitete ſich ein richtigeres Verſtändniß vor, was unter den Vitriolen zu verſtehen ſei und in welchem Verhältniß ſie zu den Salzen ſtehen. C. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweiſe als Vitriole bezeichneten Körper ſämmtlich Schwefelſäure in ſich enthalten und ſalzartiger Natur ſind; in Folge dieſes wird der Name Vitriol von nun an den ſchwefelſauren Salzen ausſchließlich beigelegt; die ſchwefelſauren Metallſalze werden zuerſt, und dann auch alle anderen, den Neutralſalzen zugezählt. In dieſer Weiſe dehnt ſich der Begriff eines zuſammengeſetzten oder Mittelſalzes von den Alkali- und Erdſalzen auf die Metallſalze aus; um 1750 werden dieſelben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterſchied zwiſchen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutet; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackerregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskrystallisirt, wurde als Salz betrachtet. Tachenius sprach in seinem Hippocrates chimicus 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt N. Lemery, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definirt als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure, erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in ſeinen Elementis chemiae nicht als wahrſcheinlich an, daß die ſogenannten Neutralſalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entſtanden ſeien; er giebt zu, daß ſich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen laſſe, allein es laſſe ſich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer anſehen. Zu den Neutralſalzen rechnet er den Salmiak, das Kochſalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zuſammenſetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizuſtimmen. Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustis fuerit repertum. Er meint hiernach, das Salz habe eher beſtanden, als die Säure und das Alkali, alſo könne es nicht aus der Vereinigung dieſer Körper entſtanden ſein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochſalz gar kein Alkali enthalten ſei, worüber man die ſpecielle Geſchichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien ſieht er nicht als die eigentlichen Beſtandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man dieſe vermeintlichen Beſtandtheile ausſcheide und wieder vereinige, ſo erhalte man Subſtanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beſchaffenheit, als die urſprünglichen Salze waren. Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos. Wohl aber erkennt er die Zuſammenſetzung aus Säure und Alkali für die von ihm ſogenannten salina composita an, die er von den salibus neutris trennt, und definirt ſie nach der Zuſammenſetzung; als ſolche betrachtet er z. B. die eſſigſauren Salze.

Genauere Beſtimmung des Begriffs Salz nach der Zuſammenſetzung.

Die Begründung der neueren Anſichten darüber, was Salz zu nennen ſei, verdanken wir G. F. Rouelle*), deſſen Abhandlung über dieſen Ge- Rouelle.

*) Guillaume François Rouelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine erſten Studien machte er in dem College zu Caën; ſpäter ſtudirte er zu Paris, wo er ſich als Apo-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung. Rouelle.

genstand in den Memoiren der Pariser Akademie für 1744 erschien. Wie schwankend die Meinungen über diesen Gegenstand vor ihm waren, ergiebt sich sehr gut aus der Einleitung zu seiner Abhandlung, die wir zur Vervollständigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, sagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils resistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war somit festgesetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zusammensetzung gegründet; als Mittelsalz wurde

---

theker niederließ, und sich bald in der Chemie so auszeichnete, daß er 1742 zum Demonstrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inspectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum associirten Mitglied. 1768 legte er seine Lehrstelle nieder; 1770 starb er zu Passy. Mehrere Abhandlungen von ihm sind in den Memoiren der Pariser Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitschriften enthalten. Er hauptsächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in seinen Vorlesungen bildeten sich viele der ausgezeichnetsten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts besaß. — Weniger bedeutend war sein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, gestorben 1778), welcher dem vorher besprochenen in seinem Lehramte folgte. Unter seinen chemischen Schriften nennen wir hier nur sein Tableau de l'analyse chymique (1774).

jede Verbindung einer Säure mit einer Baſis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Subſtanz, die ſich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, iſt von den franzöſiſchen Chemikern in die Wiſſenſchaft eingeführt worden, und zwar kommt derſelbe ſeit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Beſtimmtheit ſagen, wer ihn zuerſt aufgeſtellt hat; Duhamel iſt einer der Erſten, die ſich ſeiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieſes Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze (1754) Aufſchluß geben, wo dieſer ſagt: J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en définissant génériquement le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide. (Eine der letzteren ähnliche Umſchreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Baſis nennen; die Subſtanz, welche in dem Kochſalze mit Säure verbunden iſt, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als materia illa, quae sali corpus praebet, bezeichnet.)

Genauere Beſtimmung des Begriffs Salz nach der Zuſammenſetzung.

Rouelle betrachtete nur die Zuſammenſetzung als den Charakter eines Mittelſalzes beſtimmend; er ſagte ſich zuerſt von der Anſicht los, daß jedes Salz geſchmackerregend und leichtlöslich ſein müſſe. In ſeiner Abhandlung über die Neutralſalze, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralſalzen. Daß dieſe, der jetzigen ganz entſprechende, Meinung bei den zunächſt folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt ſich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir ſahen, daß ſelbſt noch Bergman und Kirwan eine beſtimmte Löslichkeit für ein weſentliches Kennzeichen jedes Salzes anſahen. Lavoiſier und ſeine Schule waren es erſt, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelſalz allen Zuſammenſetzungen von Säure und Baſis, ohne Rückſicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Betrachten wir jetzt die Anſichten über die Eintheilung der Mittelſalze. Von den ſauren und alkaliſchen Salzen trennte man dieſe ſchon länger, wie wir Seite 62 f. ſahen; auch geht aus dem oben Angeführten ſchon hervor, daß man früher unter den erſteren keineswegs das verſtand, was wir jetzt als ſaure und baſiſche Salze bezeichnen. Dieſe letztere Diſtinction der

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Mittelſalze geht gleichfalls von Rouelle aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 ſprach er es zuerſt aus, daß die Baſen ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Säuren verbinden können. Er unterſchied Neutralſalze mit Ueberſchuß an Säure (sel neutres avec excès ou surabondance d'acide) als ſolche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig iſt, um die Baſis zum Mittelſalze zu machen; dieſe Salze werden nach ihm daran erkannt, daß ſie leicht löslich und ſogar an der Luft zerfließlich ſind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meiſt mit Alkalien aufbrauſen; — vollkommne oder ſalzige Neutralſalze (sels neutres parfaits ou salés), wo die Baſis mit Säure genau geſättigt iſt; dieſe haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Löſung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralſalze mit wenig Säure (sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide), die deßhalb ſchwierig oder gar nicht auflöslich ſeien, wie das Hornſilber z. B.; dieſe haben inſofern den Charakter eines vollkommenen Neutralſalzes, als ſie die Pflanzenfarben nicht ändern. Rouelle beſtrebt ſich hier beſonders zu zeigen, daß in der erſtern Klaſſe von Salzen, den Neutralſalzen mit Ueberſchuß an Säure, die überſchüſſige Säure nicht bloß beigemiſcht, ſondern wirklich mit der Baſis chemiſch verbunden iſt. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation. Er zeigt dies in einer Weiſe, die erſt viel ſpäter bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden iſt. Das erſte ſaure Salz, für welches er es zu beweiſen ſucht, iſt der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales ſalzſaures Queckſilber, den Sublimat für ſalzſaures Queckſilber mit Ueberſchuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten iſt als im Calomel, beſtändig iſt, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überſchüſſiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzſäure, als gewöhnlich in ihm enthalten iſt, darſtellen kann. Daß die überſchüſſige Säure im Sublimat chemiſch gebunden ſei, ſchließt er weiter daraus, daß ſie in ihm in feſter Geſtalt enthalten iſt, bei der Sublimation ſich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflöſung, ſondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskryſtalliſirt. Alſo ſeien Calomel und Sublimat chemiſche Verbindungen des Queck-

ſilbers mit verſchiedenen Mengen von Salzſäure. Als weitere Beiſpiele für ſolche Salze mit verſchiedenem Säuregehalt nennt er den mineraliſchen Turpeth (baſiſch ſchwefelſaures Queckſilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zerſetzung der Auflöſung von Queckſilber in Schwefelſäure durch Waſſer in Löſung bleibe und kryſtalliſirt erhalten werden könne; die beiden Zerſetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Waſſer: das Algarothpulver und das in Löſung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenſo bei der Zerſetzung des ſalpeterſauren Wismuths mit Waſſer entſtehen; endlich den gewöhnlichen vitrioliſirten Weinſtein und den mit Vitriolſäure überſättigten (neutrales und ſaures ſchwefelſaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er ſich kryſtalliſirt darſtellen laſſe. Er ſchließt damit, daß alſo jetzt die Mittelſalze in drei Klaſſen zu theilen ſeien, die mit Ueberſchuß an Säure, die vollkommen ſalzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchſt wenig Säure verbundenen. Mit Recht ſagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étiologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Bei Rouelle wird alſo unter einem Neutralſalze verſtanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die ſauren und baſiſchen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralſalze bringt, ſchränken wir dieſen auf die Salze ein, welche er als sels neutres parfaits unterſchied. Die letztere Beſchränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch Bergman's eigenthümliche Definirung der Neutralſalze und ihre Unterſcheidung von den Mittelſalzen entſtehen konnte (vergl. folgende Seite), iſt ſeit der Ausbreitung des antiphlogiſtiſchen Syſtemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widerſacher an Baumé, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Anſichten in der Pariſer Akademie las, die in dem Journal de Médecine und der Gazette de Médecine gedruckt wurden; ſeine Einwürfe ſtellte Baumé in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée (1773) zuſammen. Er behauptete, die von Rouelle angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der ſalpeterſauren Löſung des Wismuths in ein Salz mit Ueberſchuß an Säure und in eins mit Ueberſchuß an Baſis habe nicht Statt; es ſcheide ſich hierbei ein Niederſchlag ab, der gar kein Salz ſei, denn man könne ihm durch Waſchen alle

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Säure entziehen; die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich abgeschieden habe, enthalte kein saures Salz, sondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure übersättigten vitriolisirten Weinstein sei der Ueberschuß der Säure nicht chemisch gebunden. Wenn man Vitriolsäure über Sand destillire, so hänge sie diesem an, wie in Rouelle's übersättigtem vitriolisirten Weinstein dem letztern, und doch sei im erstern Falle an chemisches Gebundensein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberschuß der Vitriolsäure an dem vitriolisirten Weinstein festhalte, sei nicht chemische Verwandtschaft, sondern eine Art Zusammenhang, der in der juxtaposition bestehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an Bayen, welcher die von jenem angegebenen Thatsachen in mehreren Abhandlungen, welche das Journal de Physique für 1774 und 1775 enthält, bestätigte und neue hinzufügte. Bergman, in seinen Anmerkungen zu Scheffer's (von ihm herausgegebenen) chemischen Vorlesungen (1775), trug gleichfalls die Rouelle'schen Ansichten vor. Er wandte hier eine unterscheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer synonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelsalz verschiedene Begriffe unterlegte. Bergman nannte Neutralsalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelsalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterschied diese in saure, basische und Neutralmittelsalze (die Mittelsalze nennt Bergman sonst auch noch analoge Salze, im Gegensatze zu den eigentlichen aus Säure und Alkali bestehenden Salzen, und unterscheidet die neutralen als vollkommene, von den sauren und basischen als unvollkommenen Mittelsalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptsächlich zur Annahme der Rouelle'schen Eintheilung der Mittelsalze in saure, neutrale und basische beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen sämmtliche Bestandtheile chemisch gebunden sind, war Berthollet, der in seiner Statique chymique (1803) weitläufiger sich darüber verbreitete.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Wir haben jetzt gesehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelsalze, was das Mengenverhältniß der Bestandtheile betrifft, in die Wissenschaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Bestandtheile für nöthig befunden wurden.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Beſtandtheile.

Die Zahl der Beſtandtheile in den Mittelſalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man ſie salia composita, im Gegenſatze zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem ſchon oben, daß ſich für die zwei Beſtandtheile enthaltenden Mittelſalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Subſtanz, welche man als den Typus eines ſolchen Mittelſalzes lange betrachtete, der vitrioliſirte Weinſtein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelſalz, arcanum duplicatum.) Dieſer Ausdruck erhielt ſich lange, und bei den meiſten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelſalz, was uns jetzt ein einfaches Salz iſt. So nennt noch Bergman in ſeiner Sciagraphia die Verbindungen Einer Säure mit Einer Baſis sales duplices. Bergman beſpricht hier auch ſchon die sales triplices, verſteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemiſcht mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eiſen verunreinigte Bitterſalz (magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata), der eiſenhaltige Kupfervitriol (vitriolum cupri martiali contaminatum) und ähnliche.

Von ſolchen Miſchungen zweier Salze unterſchied man ſpäter die aus zwei Salzen beſtehenden chemiſchen Verbindungen. Bergman hatte ſchon darauf aufmerkſam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenſchaft haben, mit Ammoniak zuſammengeſetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Baſis jener Salze mit Ammoniak verbunden ſeien. Beſtimmtere Angaben darüber, welche die Exiſtenz zuſammengeſetzterer Salze als wirklicher chemiſcher Verbindungen außer Zweifel ſetzten, lieferte ſpäter (1790) Fourcroy; er zeigte beſonders, daß aus der Löſung der ſchwefelſauren Bittererde man nur eine beſtimmte Menge der Baſis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Löſung ein Salz enthalten iſt, welches kryſtalliſirt erhalten werden kann und Schwefelſäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erſtere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Baſen neutraliſirt. Das Vorkommen ſolcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun beſtätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Beſtandtheil nachgewieſen wurde (vergl. Alaun).

Dieſe Salze, welche zuſammengeſetzter als die aus Einer Säure und Einer Baſis beſtehenden, bisher doppelte genannten, ſind, nannte man dreifache oder

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrucke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfalsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat; es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2 f.) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: Omne sit ex aqua limoque, terrae exsudantis natura. Ich erwähne dieser Idee, weil an sie Stahl's gleich zu besprechende Ansichten erinnern.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen; was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Basis angeht, so ist darüber in dem Vorhergehenden alles Bemerkenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen, hier haben wir uns mit den Ansichten über die rationelle Constitution der Salze zu beschäftigen; eine Sonderung zwischen beiden Forschungen war seit längerer Zeit bereits versucht. Denn als man erkannte, daß Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Basis entstehen, so schloß man keineswegs sogleich hieraus, daß die Mittelsalze aus Säure und Basis bestehen. Darüber Aufschluß zu geben, bildete den Gegenstand mehrfacher und sehr verschiedener Ansichten.

N. Lemery.

N. Lemery in seinem Cours de chymie weiß z.B., daß ein sel salé aus

der Miſchung einer Säure mit einer Baſis entſteht. Doch wirft er noch die Frage auf, weshalb ein ſo entſtandenes sel salé ſalzig iſt, und macht ſich über die Urſache dieſer Eigenſchaft folgende Vorſtellung. Pour le sel, je crois qu'il y en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se fait lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, s'embarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres qu'elle dilate et attenue; ensuite par une fermentation et coction de plusieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a beaucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des acides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel. Dieſes sel fossile oder gemme betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es ſei dem gewöhnlichen Küchenſalz ſehr ähnlich; er ſcheint die Salzigkeit der sels salés als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzuſehen. Der Salpeter z. B. ſei nur eine Verbindung von dieſem Salze mit flüchtigen Stoffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte que quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui reste est de la même nature du sel gemme; und er bilde ſich durch Zutreten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que le salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide de l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les mines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensiblement penetré les pierres, fait un sel semblable au commencement au sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y mêslent, et le rendent entre volatil et fixe.

Anſichten über die Conſtitution der Salze. N. Lemery.

Die Anſicht, daß ein Urſalz in allen Mittelſalzen enthalten ſei, fand keine weiteren Anhänger.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze beſtehen aus elementarer Erde und Waſſer, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an durch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in ſeinen »chemiſchen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chymicis«, und vertheidigt ſie gegen den Einwurf, den man damals bereits daraus gezogen hatte, daß die Mittelſalze im Feuer nicht in Waſſer und Erde ſich zerlegen; aber hauptſächlich war es Stahl, der dieſer Lehre Anſehen verſchaffte, und ſie beſonders durch ſeine »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer

Stahl.

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15); dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze; nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deßhalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Quecksilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Quecksilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

Conſtitution der Metallſalze, welche mit allen ſpäteren Behandlungen der Salztheorie im engſten Zuſammenhange ſteht.

Anſichten über die Conſtitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, was man als die letzten Beſtandtheile der Mittelſalze anzuſehen habe. Mit dieſer im Einklange äußert ſich Stahl aber auch noch über die näheren Beſtandtheile der Mittelſalze, und als dieſe nimmt er Säure und irgend einen andern Stoff an. Er ſpricht von dem ſauren und dem laugenſalzigen Grundweſen in den Neutralſalzen, und ſieht oft ganz davon ab, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbeſtandtheile haben, die ſomit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metalliſchen Salzen aber nimmt er als nähere Beſtandtheile die Säure und das Metall an.

Ob ein Metall ſich als ſolches, oder verändert, mit Säure verbinde, darüber wurden ſehr verſchiedenartige Anſichten geäußert.

Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Metall beſtehen.

Geber in der oben (Seite 63) beſprochenen Schrift: Testamentum, ſagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entſtehen, wenn ſie vorher in Kalke verwandelt worden ſind. Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in ſich enthält, darüber äußert er ſich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung iſt es, welche die wahre Anſicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verſtehen läßt; wir ſahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Subſtanz, welche eine Verbindung bildet, in dieſer noch ganz enthalten iſt, daß viele der Anſicht waren, jede Bildung einer Verbindung ſei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausſcheidung eines Beſtandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da geweſenen Subſtanz. Bis dieſes nachgewieſen war, konnte keine Forſchung darüber verſucht werden, in welcher Geſtalt ein beſtimmter Stoff in einer Verbindung enthalten ſei, ob iſolirt als näherer Beſtandtheil, oder verändert. Wenn ſomit ſchon Norton und ſpäter van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweiſen ſuchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflöſungen enthalten ſind, ſo iſt hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß ſie die Beſtändigkeit gewiſſer Stoffe anerkannten, welche ſie ſelbſt noch in Verbindungen mit allen weſentlichen Eigenſchaften enthalten ſein läßt, nicht aber ein Ausſpruch, daß ein Metall als ſolches, und nicht etwa verkalkt, ſich mit Säuren verbinde.

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Die nächste Folge der Anerkennung der richtigen Lehre, daß die Metalle in ihren Auflösungen noch unverändert enthalten seien, war indeß die unrichtige Annahme, daß sich ein Metall unverändert, in seinem metallischen Zustande, mit Säuren vereinige. So betrachtete Glauber in seinen novis furnis philosophicis (1648) die Antimonbutter als eine Verbindung von metallischem Antimon mit Salzsäure und nannte sie einen spiritus salis, darin der regulus antimonii solviret sei; ebenso betrachteten Lemery und Boerhave die Metallsalze als aus unmittelbarer Vereinigung des Metalls mit Säure hervorgehend, und die dabei stattfindende Effervescenz als etwas ganz Unwesentliches. Der Erste aber, welcher ausdrücklich behauptete, daß ein Metall nur als Regulus, und nicht verkalcht, sich mit Säure vereinige, war Stahl, in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718).

Stahl.

Stahl handelt hier unter anderen davon, daß das Phlogiston von dem gemeinen Schwefel sehr verschieden sei, obgleich Frühere das verbrennliche Princip im Allgemeinen als Schwefel bezeichnet hätten; er führt den Beweis damit, daß er zeigt, man könne Substanzen mit Phlogiston verbinden, die der Vereinigung mit Schwefel nicht fähig seien, wie z. B. Metallkalke. Weiter verhalten sich nach ihm geschwefelte Substanzen ganz anders als brennstoffhaltige; Metalle, die ihres Phlogistons beraubt seien, werden nicht von Säure angegriffen; füge man das Phlogiston dem Metallkalke zu und mache reguliniſches Metall daraus, so vereinige sich dies vollkommen mit Säuren; schwefelhaltiges Metall aber thue dies nicht (weil der Schwefel nicht mit Phlogiston identisch sei), sondern das Metall werde aufgelöst und der Schwefel bleibe zurück. »Denn gleichwie keine Eisen- oder recht ausgebrannte Kupferasche, oder Crocus (Eisenoxyd), oder rechte Spießglanzasche, so wenig auch selbst ein recht helles vitrum vom Spießglanz, auch Bleiglätte und Zinnasche, gemeinen Schwefel mehr an oder in sich nimmt; also, wenn man hingegen einen Kupferkies wohl klein reibt, und ein gutes Scheidewasser darüber gießt, so löset es nicht allein das Metall auf, und vom Schwefel ab, sondern auch mit solcher Heftigkeit, daß man wohl Verdruß davon haben kann, daß es mit gewaltigen Dünsten den subtilesten Spiritus austreibt, oder wohl gar überläuft. Da doch das Scheidewasser einen Eisen-crocum, dessen verbrennliches Wesen ausgejagt ist, nicht im geringsten angreift. Ein Gleiches erweiset sich an dem Spießglanze, dessen reguliniſchen Theil das scharfe Salzwesen im

Mercurio sublimato begierigſt anfällt, daß auch ſo ſtracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießglanzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem erledigten Queckſilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus alſo genugſam erhellet, daß der Schwefel dieſe Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. ſie nicht reguliniſch habe machen können). Und dieſe Anſicht, daß ſich die Säuren nur mit reguliniſchen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in ſeiner 1723 erſchienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. ſ. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiſton (die Metallicität) als die Bedingung hinſtellt, daß eine Vereinigung mit Säuren ſtatthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« ſagt er hier, »daß das Scheidewaſſer keinen wahren Kalch; weder von Eiſen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Weſen recht völlig ausgebrannt iſt, angreift,« und ſpäter: »Es möchte wohl die allererſte Frage ſtattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Aetzwaſſer« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Weſen« (Phlogiſton) »geſchehe.«

Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Metall beſtehen. Stahl.

So wurde durch Stahl die Anſicht in die Wiſſenſchaft eingeführt, daß in den metalliſchen Auflöſungen und Salzen die Säure einerſeits und das reguliniſche Metall andererſeits die näheren Beſtandtheile ſeien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen ſie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber betrachtet, und die Zuſammenſetzung aller Metallſalze wurde in dieſer Art ſich vorgeſtellt.

Bergman war es, der zuerſt dieſer Anſicht entgegentrat; er bekämpfte ſie nicht durch eine beſondere Arbeit, aber an vielen Stellen ſeiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweiſe geſtützt, als unzweifelhaft, daß ſich die Säuren nicht mit den reguliniſchen, ſondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogiſtiſchen Syſteme eine große Ein-

Bergman.

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieses Systemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. als chemisch unzerlegbare Substanzen (nur die vegetabilischen Säuren und sehr wenige unorganische, wie die schweflige Säure z. B., galten als zusammengesetzt), ebenso die Alkalien und Erden und die Metallkalke. Die meisten Salze konnten somit als Vereinigungen zweier chemisch einfachen Körper, einer Säure und einer Basis, angesehen werden.

Lavoisier.

Dieser letztere Satz wurde durch Lavoisier's Arbeiten umgestoßen, welcher in den Metallkalken und Säuren zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper erkannte; doch bestätigte er Bergman's Ansicht insofern, daß sich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoisier behandelte diesen Gegenstand hauptsächlich in einer Abhandlung »über die Lösung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie enthalten ist. Er zeigte hier, daß ein Metall stets mit Sauerstoff vereinigt sein muß, um sich in einer Säure lösen zu können, und daß das Metall sich bei der Auflösung in Säure entweder auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Wassers, oder der Säure selbst, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogistischen Systemes hatte man nun zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Basen (Metalloxyden) einerseits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Basen (Alkalien und Erden) andererseits. Doch sprach schon Lavoisier in seinem Traité élémentaire de chymie (1789) aus, daß der gemeinschaftliche Gehalt an Sauerstoff in der Basis und in der Säure das Band zu sein scheine, was diese Bestandtheile zu Metallsalzen vereinige, und daß somit auch vielleicht die unzerlegte Basis in der andern Reihe von Salzen sauerstoffhaltig sein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Alkalien gesehen, wie diese Vermuthung Lavoisier's sich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde sind, glänzend bestätigte.

Zu dieser Zeit schien es also ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe seien, nur die Ammoniaksalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forschungen, welche darthaten, daß die so mühsam gewonnene Ansicht über eine gleichartige

Handlungen, die sie ohne Wissen und Willen ihrer Herrschaft begehen, nicht verantworten. Die Eltern, welche ihre Kinder heyrathen, haben alle diese Gerechtsame über ihre Kinder, und die Kinder über ihre Nachkommen.

Wenn ein Leibeigener, der Kinder hat, sich verheyrathet, und seine Frau stirbt, bevor sie die Verheyrathung ihrer Kinder bewerkstelligen, diese Kinder aber das 18te Jahr ihres Alters erreicht haben, so ist der Vater verbunden, seine Kinder zu verheyrathen, und zu dem Ende ihre Heyrathsbriefe bey der Herrschaft zu suchen. Wenn aber die Kinder das 18te Jahr ihres Alters erreicht haben, und der Vater will sich nicht verheyrathen, so können sie sich selbst verheyrathen, ohne daß sie es ihm zu sagen brauchen. Sie müssen aber die Einwilligung ihrer Herrschaft dazu haben.

Wenn ein Leibeigener, der Kinder hat, sich verheyrathet, und seine Frau stirbt, bevor sie die Verheyrathung ihrer Kinder bewerkstelligen, so ist der Vater verbunden, seine Kinder zu verheyrathen, und zu dem Ende ihre Heyrathsbriefe bey der Herrschaft zu suchen. Wenn aber die Kinder das 18te Jahr ihres Alters erreicht haben, und der Vater will sich nicht verheyrathen, so können sie sich selbst verheyrathen, ohne daß sie es ihm zu sagen brauchen. Sie müssen aber die Einwilligung ihrer Herrschaft dazu haben.

Wenn ein Leibeigener, der Kinder hat, sich verheyrathet, und seine Frau stirbt, bevor sie die Verheyrathung ihrer Kinder bewerkstelligen, so ist der Vater verbunden, seine Kinder zu verheyrathen, und zu dem Ende ihre Heyrathsbriefe bey der Herrschaft zu suchen. Wenn aber die Kinder das 18te Jahr ihres Alters erreicht haben, und der Vater will sich nicht verheyrathen, so können sie sich selbst verheyrathen, ohne daß sie es ihm zu sagen brauchen. Sie müssen aber die Einwilligung ihrer Herrschaft dazu haben.

Wenn ein Leibeigener, der Kinder hat, sich verheyrathet, und seine Frau stirbt, bevor sie die Verheyrathung ihrer Kinder bewerkstelligen, so ist der Vater verbunden, seine Kinder zu verheyrathen, und zu dem Ende ihre Heyrathsbriefe bey der Herrschaft zu suchen. Wenn aber die Kinder das 18te Jahr ihres Alters erreicht haben, und der Vater will sich nicht verheyrathen, so können sie sich selbst verheyrathen, ohne daß sie es ihm zu sagen brauchen. Sie müssen aber die Einwilligung ihrer Herrschaft dazu haben.

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstoffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

ſtellung wenig beachtet, längere Zeit faſt vergeſſen geblieben. Dieſer Verſuch beſtand darin, alle Salze als den Haloidſalzen ähnlich zuſammengeſetzt anzuſehen; indirect ſprach ihn H. Davy aus, in ſeiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong. Anſichten über die Conſtitution der Salze. Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren ſauerſtoffhaltigen Salzen den Sauerſtoff nicht als auf Säure und Baſis vertheilt anzuſehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Beſtandtheile anzunehmen, ſondern das Metall ſelbſt als einen der näheren Beſtandtheile zu betrachten. Ich habe da ſchon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen ſcheint, daß er bereits in den Sauerſtoffſalzen ein Metall einerſeits und einen zuſammengeſetzten, ſauerſtoffhaltigen Körper andererſeits als nähere Beſtandtheile angenommen habe, welcher letztere zuſammengeſetzte Körper ſich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerſt (1816) dieſe Anſicht beſtimmt ausgeſprochen hat, und wie ſeine fruchtbare Idee von den ihm zunächſt ſtehenden Chemikern verkannt und vernachläſſigt wurde. Mit welchem Erfolge ſie in unſerer Zeit wieder vertheidigt worden iſt, mit welchem Rechte ſie darauf hin beſtritten wird, daß ſie geſuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß ſie die deutlichſt ausgeſprochenen Analogien unter den verſchiedenen Salzen in Einer Art der Zuſammenſetzung gut repräſentirt, — darüber zu handeln, iſt hier nicht der Ort.

Ein anderer Verſuch, deſſen Discuſſion die Chemiker weniger beſchäftigte, weil er den gordiſchen Knoten der Salztheorie eher zerſchneiden als löſen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. Boullay. In demſelben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß ſich verſchiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß ſich das eine als eine Säure, das andere als eine Baſis betrachten läßt; ſo ſah er das Queckſilberchlorid als einen ſäureartigen, das Chlorkalium als einen baſisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine ſalzartige Verbindung entſtehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwiſchen Jodmetallen beſchrieb, entwickelte dieſelben Anſichten beſtimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines ſogenannten ſalzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, ſondern als

Ansichten über die Constitution der Salze. Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier solcher Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile; diese letzten können Oxyde oder Chloride oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß auf die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Analogien macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei Körper sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern Falle sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern daß die Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene Analogie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitution der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu berichten haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, Alkali, Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede dieser Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wurden diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar ihre Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben von Thatsachen voraussagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei vervollkommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein ausgebreiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Periode, eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als durch die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten darf, vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Lossagen und Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefunden wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen kann, mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fragen vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit ein völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern Vor-

anſchreiten der Wiſſenſchaft wächſt in ſehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der ſich bekämpfenden und erſetzenden Theorien.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretiſchen Fragen, die wir in dem Vorſtehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unſere Vorgänger vor hundert, vor hundertfunfzig Jahren waren? Ihre Anſichten ſind durch die Späteren als falſch erwieſen worden, aber um wie viel ſind dieſe mit ihren neueren Anſichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit ſind ſie noch davon entfernt? Wenn der Maßſtab der Annäherung an die Wahrheit ſich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatſachen entſprechend ſind, ſo waren viele der früheren Anſichten der Wahrheit ſo entſprechend, wie unſere jetzigen. Und den wievielſten Theil der Thatſachen, die noch erforſcht werden können, wiſſen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur einen ſehr kleinen Theil davon, und was iſt in dieſem Falle das Verhältniß unſerer Theorien zu der Wahrheit?

Dieſe Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Aufſuchen der Wahrheit voranzuſchreiten. Sei es viel, ſei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir ſtreben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irrthümlichen Anſicht wenigſtens eine Entfernung von ihr beſeitigt. Dieſe Betrachtungen machen nicht muthlos, wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillſtehen bei veralteten Anſichten ebenſo nutzlos iſt, als das taumelnde Verfolgen jedes ſich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Anſichten, an welches unſere Zeit ſo gewöhnt iſt, ſich ſelbſt ſtraft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erſtere den Leiſtungen der letztern zukommen laſſen wird. Die Anſichten, welche jetzt herrſchen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet ſein; mögen ſie wenigſtens in einer ſpätern Geſchichte als ſolche daſtehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und ſo auf eine gleiche Rückſicht Anſpruch machen können.

Die rein empiriſchen Forſchungen aus früherer Zeit unterliegen einer ſolchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufſtellung theoretiſcher Anſichten verknüpften. Der Grund davon iſt leicht einzuſehen. Eine gelungene empiriſche Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Allgemeine Betrachtungen.

Aufschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmälig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deßhalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was ätzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Urſache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenſo wenig empiriſch nachweiſen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Beſtandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Dieſe Anſicht war für den damaligen Zuſtand der empiriſchen Kenntniſſe eine ſehr genügende, indem ſie gemeinſame Eigenſchaften durch gemeinſamen Gehalt an Einem Beſtandtheile erklärte, und es ſteht dahin, ob die Nachwelt auf ſie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne ſpätere, wo entgegengeſetzte Eigenſchaften von gemeinſamem Gehalte an demſelben Beſtandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Jene Richtung, gleichartige Eigenſchaften aus einem Gehalte an demſelben Beſtandtheile zu erklären, dieſen als die Urſache jener anzuſehen, die Claſſification ähnlicher Subſtanzen auf Gleichartigkeit in der Zuſammenſetzung zu gründen, iſt die in der chemiſchen Theorie ſeit Jahrhunderten herrſchende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung ſelbſt, wurden umgeſtoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivſäure als ſäurenden Principes der Sauerſtoff geſtellt wurde, und an die Stelle dieſes der Waſſerſtoff zu ſtellen geſucht wird. Hielt es gleich oft ſchwer, jene Richtung durch die Hinderniſſe, welche unerwartete empiriſche Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, ſo wurde es doch verſucht, und darin, inwiefern ſie ein Gelingen dieſes Verſuches einſchließen, erkennt man noch jetzt den Maßſtab der Stabilität der wichtigſten theoretiſchen Anſichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo ſich die Schwierigkeiten ſo zu häufen ſchienen, daß die ausgezeichnetſten Führer jener Richtung ſie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenſchaften als unzuſammenhängend mit der Analogie in der chemiſchen Conſtitution betrachteten, allein ſchnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeſchlagen, bald auch wieder von jenen ſelbſt betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo ſie ſie für einen Augenblick verlaſſen hatten.

So ſtellt ſich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretiſche Forſchung ſeit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben iſt dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geſchichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenſtände zeigt ſich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretiſchen Fragen;

Allgemeine Betrachtungen.

daß aber auch bei denen, die meiſt als ſolche hingeſtellt werden, wo die Auffaſſung und Behandlung am öfteſten gewechſelt habe, ſich ein ſehr lange anhaltendes Verfolgen eines und deſſelben Grundgedankens, der in den verſchiedenſten Formen ausgeſprochen wird, zeigt, kann uns die Geſchichte der Anſichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir jetzt übergehen wollen.

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung.

Es hat besondere Schwierigkeiten, zu entwickeln, wie sich unsere heutigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung ausgebildet haben, welche irrigeren Meinungen vorhergehen und durchgearbeitet werden mußten, ehe sich die heutige Lehre consolidiren konnte. In diesem Abschnitte der Geschichte der Chemie tritt stärker als in irgend einem andern hervor, daß die Ausbildung einer Lehre fast nie in Einer Richtung stattfindet, daß die Aufklärung über einen Gegenstand nie von nur Einer Seite herkommt. In einer Berichterstattung kann man zu Einer Zeit immer nur Eine Richtung beschreiben, nach welcher die Ausbildung einer Ansicht vor sich geht; man kann zu Einer Zeit nur von Einer Erhellung sprechen, welche einer Ansicht zu Theil wird. In Wirklichkeit aber bildet sich eine theoretische Lehre, wenn auch oft zunächst nur einseitig aufgestellt, allseitig aus; sie kommt dadurch nach allen Seiten mit Gegenständen in Berührung, und die Wahrnehmungen, die sich da ergeben, modificiren die erste Theorie. In Wirklichkeit erhält eine jede einzelne theoretische Ansicht Licht von jedem Theile der Wissenschaft, der selbst heller wird, wenn auch die Ansicht zuerst nur in einer einseitigen Beleuchtung hingestellt wurde. Wird aber auch eine Ansicht gegen das Licht, welches ein anderer später aufgeklärter Gegenstand auf sie wirft und welches sie oft ganz anders als früher erscheinen läßt, noch so sorgfältig zu decken gesucht, so dringt dieses zuletzt doch durch, läßt die Mängel der Ansicht erblicken und giebt zu der Aufstellung einer neuen, die von jeder Seite beleuchtet genüge, Anlaß. Da aber die Geschichtschreibung zu Einer Zeit immer nur angeben kann, wie von Einer Seite Helligkeit sich verbreitete, da sie nachher zurückgehen muß, um nachzuholen, welches Licht indeß von einer andern Seite ausgestrahlt worden ist, so sind Sprünge in der Darstellung, öfteres Abbrechen und Wiederanknüpfen des Fadens der Berichterstattung über dieselbe Richtung, nicht zu vermeiden.

Einleitung. Ich muß dieſe Bemerkungen hier voranſchicken, weil in dieſem Abſchnitte mehr, als in jedem andern, ſolche oft plötzliche Uebergänge von einem Gegenſtande auf den andern nicht zu vermeiden ſind. Die Lehre von der Verbrennung wird hauptſächlich an der Lehre von der Verkalkung der Metalle ſtudirt; über dieſe kann nicht geſprochen werden, ohne die Conſtitution der Metalle mit in das Bereich der Betrachtung zu ziehen. Die Unterſuchung dieſes Gegenſtandes ſteht wiederum in dem engſten Zuſammenhange mit den Anſichten über die Definition der Metalle, ihre Eintheilung, Entſtehung u. ſ. w. Die Betrachtung der Lehre von der Verbrennung und Verkalkung macht andererſeits die Berückſichtigung der verſchiedenartigen Vorſtellungen über Feuermaterie und ihre Eigenſchaften nothwendig; Alles, was die Luft bei der Verbrennung bewirkt, bleibt lange Zeit unbeachtet und wird dann plötzlich zu einem der wichtigſten Anhaltspunkte, an welchem ſich unſere heutige Anſicht ausbildet. Alles, was in dieſer Beziehung zur Erkenntniß der Verkalkung und Verbrennung und der Conſtitution der Metalle beitrug, iſt hier zuſammenzuſtellen, und wie hier oft unerwartet für Viele ein Gegenſtand für dieſe Lehre Bedeutung gewann, der bisher vernachläſſigt war, ſo müſſen wir auch hier oft plötzlich die Berichterſtattung über Eine Richtung abbrechen, und die Geſchichte eines andern Gegenſtandes von ſeinem Anfange an erſt nachholen, ehe wir ſeinen Einfluß auf die erſtere Richtung begreifen können. So wurden die Gewichtsverhältniſſe bei der Verbrennung im Allgemeinen, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung namentlich, bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit nur wenig beachtet; das Licht, welches dieſe Erſcheinungen auf die Verbrennungstheorie werfen, wurde lange gleichſam gefliſſentlich abgehalten, bis es endlich durchdrang und die Unzulänglichkeit der bisherigen Anſicht klar machte.

Bei einer ſolchen Menge von verſchiedenartigen Gegenſtänden, die hier aufzunehmen ſind, kann ſomit die Berichterſtattung nicht einen ununterbrochenen, ſtetigen Fortgang nehmen, ſo ſehr ich auch geſtrebt habe, alles nicht Nothwendige hier wegzulaſſen, wie denn die Geſchichte der Entdeckung des Sauerſtoffs, der Zuſammenſetzung des Waſſers u. a. beſonderen Abſchnitten vorbehalten bleibt, und wie denn natürlich die Anſichten über die Verbrennung hier vorzugsweiſe ſo mitgetheilt werden, inſofern ſie die Chemie berühren, weniger in ihrer allgemeinen phyſikaliſchen Auffaſſung. Jene Entdeckungen, wenn ſie gleich auf die Verbren-

nungstheorie den wichtigſten Einfluß ausübten, laſſen ſich doch beſſer abſondern, als alles Andere, was ſonſt in dieſem Abſchnitte Beſprechung verlangt. Daß aber die Berichterſtattung über einen und denſelben Gegenſtand hier oft nur nach längeren Unterbrechungen ſich fortſetzt, iſt unvermeidlich; es ſcheint mir deßhalb angemeſſen, am Ende des Abſchnittes eine kurze Zuſammenſtellung für jede einzelne der wichtigeren Lehren zu geben, mit Verweiſung auf die vorhergehende weitläufigere Darlegung. Einleitung.

Allmäliges Bekanntwerden der verſchiedenen Metalle.

Was die Kenntniſſe der älteren Völker über die Metalle betrifft, ſo herrſcht darüber eine gewiſſe Unſicherheit, welche darin begründet iſt, daß von ihren Schriftſtellern metalliſche Subſtanzen ohne genauere Angabe ihrer Eigenſchaften genannt werden. Man hat für die verſchiedenen Worte, welche dafür von den hebräiſchen Schriftſtellern z. B. gebraucht werden, in den Ueberſetzungen Namen der bekannteren Metalle ſubſtituirt, allein ob dieſe Metalle ſelbſt von jenen Schriftſtellern gemeint waren, iſt oft ſehr zweifelhaft, um ſo mehr, da in verhältnißmäßig viel ſpäterer Zeit, bei griechiſchen und römiſchen Schriftſtellern, metalliſche Subſtanzen nicht allein mit einem Worte bezeichnet, ſondern auch ihren Eigenſchaften nach beſchrieben ſind, für welche wir deßungeachtet jetzt nicht beſtimmt angeben können, was ſie eigentlich waren. Wenn alſo in den Ueberſetzungen der Bücher des alten Teſtamentes Gold, Silber, Kupfer, Eiſen, Zinn, Blei erwähnt werden, ſo iſt hieraus nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Iſraeliten dieſe ſechs Metalle wirklich gekannt und unterſchieden hatten; am wahrſcheinlichſten iſt dies für die vier erſteren, deren hebräiſche Namen zum Theil die hervorſtechendſten Eigenſchaften, die Farbe z. B., bezeichnen. Bei den Griechen und Römern finden wir außer den eben aufgezählten ſechs Metallen noch das Queckſilber angeführt; dieſelben Metalle waren den arabiſchen Chemikern vom 8. Jahrhundert und den abendländiſchen vom 13. Jahrhundert an bekannt. Die Zahl der metalliſchen Subſtanzen wuchs jetzt ſchnell; wir wollen hier eine kurze Ueberſicht geben, weniger darüber, wann ſich die erſten Spuren einer vereinzelten Kenntniß eines Metalls finden (was der ſpeciellen Geſchichte dieſer Körper im IV. Theile zukommt), als darüber, wann

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

die einzelnen Metalle wirklich in den Kreis der chemiſchen Betrachtungen gezogen wurden. Den obengenannten ſchon länger bekannten Metallen reiht ſich im 15ten Jahrhundert das Antimon an, welches Baſilius Valentinus zuerſt darſtellte; derſelbe erwähnt des Wismuths und des Zinks, welche indeß beide erſt im 16ten Jahrhundert, das erſtere durch Agricola, das zweite durch Paracelſus, als eigenthümliche Metalle bekannter wurden. Der Schwede Brandt wies 1733 das Arſen und 1742 das Kobalt als eigenthümliche Metalle nach, und die Anerkennung des Platins als eines ſolchen wurde 1741 durch den Engländer Wood veranlaßt. Als ein eigenthümliches Metall unterſchied Cronſtedt 1751 das Nickel und Scheele 1774 das Mangan; die Brüder d'Elhujart ſtellten 1783 das Wolfram und Hjelm 1782 das Molybdän dar; Müller von Reichenſtein 1782 und Klaproth 1798 entdeckten das Tellur, und der Letztere 1789 auch das Uran. Derſelbe wies auch 1795 die Eigenthümlichkeit des Titans nach, welche der Engländer Gregor ſchon 1789 vermuthet hatte. Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797, das Tantal Hatchett 1801 und Ekeberg 1802. Aus den Platinerzen ſchied Wollaſton 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; das Iridium und das Osmium wurden 1803 von mehreren Chemikern gleichzeitig bemerkt, und ihre Eigenthümlichkeit hauptſächlich durch Smithſon Tennant erwieſen. Die Metalle der Alkalien entdeckte H. Davy 1807, und die der alkaliſchen Erden 1808. Als ein eigenthümliches Metall wurde 1818 das Cadmium durch Hermann und Stromeyer nachgewieſen. Von den anderen Erden reducirte Berzelius 1823 das Silicium und 1824 das Zirkonium, Wöhler 1828 das Aluminium, Beryllium und Yttrium, Buſſy 1829 das Magneſium; hinſichtlich der Entdeckung beſonderer Metalle durch die Nachweiſung eigenthümlicher Alkalien und Erden und ihre Reduction vergl. noch Seite 24, 53 und 60 dieſes Theils.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Es hat auch nicht an vermeintlich eigenthümlichen Metallen gefehlt, welche der unvollkommene Zuſtand der Chemie oder die mangelhafte Unterſuchung als ſolche hinſtellen ließ, und die bald als Verbindungen anderer ſchon bekannter Stoffe erkannt wurden. So glaubte Monnet 1784 in dem Bleierz von Poullaouen ein neues Metall entdeckt zu haben, welches Saturnit genannt wurde; ſo hielten Meyer in Stettin 1780 und Bergman 1781 das bei der Auflöſung des kaltbrüchigen Eiſens zurückbleibende Phosphoreiſen für ein eigenes Metall, welches der Erſtere als Hydroſiderum

oder Wassereisen, der Letztere als Siderum bezeichnete. Hieher gehören auch die früheren unrichtigen Versuche über die Metalle der Alkalien und Erden (vergl. Seite 57 f.). Richter glaubte 1805, in Nickelerzen ein neues Metall gefunden zu haben, welches er Nickolan nannte; allein schon Trommsdorff vermuthete 1807, daß es nur unreines Nickel sei, und Gehlen, Hisinger und Murray zeigten 1808, daß es aus Nickel mit wenigem Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe. Der österreichische Professor v. Vest kündigte 1818 ein neues Metall an, das in einem Nickelerz von Schladming in Steyermark vorkomme und welches Sirium oder Vestium genannt wurde; Faraday und Stromeyer erwiesen es 1819 als ein Gemisch von Arsenik, Eisen und Nickel. Gleichfalls 1818 glaubte Lampadius in einem Kobalterz von Topschau in Ungarn ein neues Mineral zu finden, welches er Wodanium nannte und das nach Stromeyer's Untersuchung unreines Nickel war. Trommsdorff erhielt 1820 aus einer käuflichen Schwefelsäure einen Körper, den er für das Oxyd eines neuen, von ihm Erodonium genannten Metalls hielt, und das er nachher als eine mit Eisen und Kupfer verunreinigte Bittererde erkannte; und so ließe sich diese Liste von Irrthümern noch vollständiger geben (vergl. auch die vermeintlichen Entdeckungen neuer Alkalien, Seite 24, und Erden, Seite 53 f., dieses Theils), bis zu dem Donium, welches Richardson 1836 aus einem in der Nähe von Aberdeen vorkommenden Mineral als eigenthümliches Metall abgeschieden zu haben glaubte, dessen vermeintliches Oxyd aber mit Eisen verunreinigte Thonerde war.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Verlassen wir indeß diese irrthümlich für neu entdeckt gehaltenen Metalle, und wenden wir uns zu der genauern Betrachtung der Ansichten über diejenigen unter den oben aufgezählten Körpern, deren Eigenthümlichkeit sich bewährt hat. Diese Substanzen bezeichnen wir jetzt alle als metallische; lange Zeit hindurch wurden indeß nur einige derselben als wahre Metalle betrachtet, und die anderen, welche damals schon bekannt waren, in verschiedener Weise davon unterschieden Wir haben hier einiges Nähere über die Benennung, Definirung und Eintheilung der Metalle anzugeben.

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechischen her, und erinnert daran, daß das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt ist, sondern daß die Gänge desselben hinter einander, μετ' ἄλλα, gefunden werden. Ubicunque una inventa vena est, sagt er in Beziehung

Benennung Metalle.

auf das Vorkommen des Silbers, non procul invenitur alia. Hoc quidem et in omni fere materia (in jeder metallischen nämlich): unde metalla Graeci videntur dixisse.

Definition der Metalle.

Wir finden bei den Alten keine Angabe, welche Eigenschaften die Bedingungen abgeben, daß eine Substanz als eine metallische bezeichnet werden darf. Außer dem Metallglanz scheinen besonders Festigkeit und Dehnbarkeit als die nothwendigen Eigenschaften eines Metalls betrachtet worden zu sein; wenigstens scheint die Flüssigkeit allein dem entgegengestanden zu haben, das Quecksilber zu den Metallen zu zählen. Plinius ist nicht klar darüber, ob er das Quecksilber als ein Metall betrachtet; Isidorus Hispalensis im 7. Jahrhundert thut es bestimmt nicht. Sieben Metalle kennt er, wovon eins (das Elektrum) nur eine Legirung ist, aber das Quecksilber zählt er nicht dazu. Septem sunt genera metallorum: aurum, argentum, aes, electrum, stannum, plumbum, et quod domat omnia, ferrum. Geber definirt in seiner Summa perfectionis magisterii: Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile. Als Metalle zählt auch er nur Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, nicht aber das Quecksilber auf.

Die von Geber angegebenen Kennzeichen der Metalle blieben lange die allein berücksichtigten. Lange Zeit wurde von den Meisten das Quecksilber nicht als Metall anerkannt (doch erklärte es schon Basilius Valentinus richtig für ein solches, vergl. unten über die Zusammensetzung der Metalle), ebenso wenig, wie einige andere metallische Substanzen, die man wegen mangelnder Dehnbarkeit nur anhangsweise den Metallen zurechnete und als Halbmetalle unterschied. Die seltsamen Ansichten, die man über diese Klasse von Körpern hatte, lernen wir bei der Betrachtung der Eintheilung der Metalle kennen.

Eintheilung der Metalle.

Schon die Alten hatten den Unterschied wahrgenommen, welchen die verschiedenen Metalle im Feuer zeigen; daß einige davon ihre Eigenschaften ungeändert fortbehalten, während andere sich in erdige Substanzen verwandeln. Aber erst die Araber gründeten hierauf eine Eintheilung der Metalle; bei Geber zuerst finden wir eine Unterscheidung der edeln von den unedlen. Die spätere Entdeckung von metallischen Substanzen, die mit keinem der bekannten unedlen übereinstimmen und auch keine Dehnbarbeit zeigen, leitete zur Aufstellung einer neuen Klasse von Metallen, der Halbmetalle oder Bastarde der Metalle, wie man sie zuerst bezeichnete, in welchen man, was

ſie Metalliſches an ſich haben, auf Rechnung eines Gehaltes an einem unedlen Metalle, als deſſen Baſtard man ſie bezeichnete, ſchrieb, den Mangel an Dehnbarkeit aber durch Beimiſchung nichtmetalliſcher Subſtanzen hervorgebracht glaubte. Baſilius Valentinus ſtellte zuerſt dieſe Anſicht auf, und fügte hinzu, ſolche Baſtarde der Metalle geben bei der Veredlung nur ſo viel Gold, als eigentliches Metall in ihnen enthalten ſei; in ſeinen Schlußreden ſagt er z. B.: „Antimonium iſt des Saturni (Bleies) Baſtard; ſo ſchwer er nun Regulum hat, ſo ſchwer wird er auch Gold, wenn ihm die Tinctur zugeſchlagen wird; Wismuth oder Markaſit iſt des Jovis (Zinns) Baſtard, Vitriolum iſt der Venus (Kupfers) Baſtard.“ Deutlich drückt ſich hierüber Paracelſus in ſeinem Tractat vom Waſſer aus: „Der Zink, welcher ein Metall iſt, und doch keins, auch der Wismuth und ihres Gleichen, die da etlichen Theils geſchmeidig ſein, — — ſeind Baſthart der Metallen, daß iſt, etwas ihnen gleich.“ Die Andeutung, welche Baſilius Valentinus gegeben hatte, daß Alles, was einen metalliſchen Beſtandtheil in ſich enthalte, ſelbſt der Vitriol, zu den Baſtarden der Metalle zu rechnen ſei, führte Boerhave viel weiter aus, indem er zu den Halbmetallen, wie man jenen Begriff ſeit dem Anfange des 18ten Jahrhunderts bezeichnete, die verſchiedenartigſten Subſtanzen rechnete. Er definirt (1732) ſie als Körper, quae vel metalla nota, et vera, in se continent, vel corpora adeo vicina metallis, ut fere pro iisdem haberi queant. Demgemäß rechnet er zu den Halbmetallen die Vitriole, den Zinnober, das Schwefelantimon und das daraus zu ziehende Metall, den Wismuth, das Zink, und endlich meint er: ad semimetalla referri queunt et omnia corpora fossilia, crystallina, saxea, terrea, quae vera metalla sibi permista offerunt, alſo auch noch alle Erze. Das Queckſilber rechnete Boerhave weder zu den wahren Metallen, noch zu den Halbmetallen; nachdem die Periode vorüber war, wo es als Beſtandtheil der erſteren angeſehen wurde, zählte man es meiſt zu den letzteren; ſo z. B. Brandt, welcher in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1735 eine Abhandlung von den Halbmetallen ſchrieb, worin er deren ſechs (Queckſilber, Antimon, Wismuth, Kobalt, Arſenik und Zink) den ſechs wahren Metallen gegenüberſtellte. Der Mangel der Dehnbarkeit war ihm die einzige Urſache, das erſtere hieher zu ſetzen; ebenſo ſprachen auf dieſen Grund hin in den letzten Jahren der Phlogiſtontheorie bedeutende Chemiker dem Queckſilber den metalliſchen

Eintheilung der Metalle.

Charakter ab; so Vogel*) in seinen Institutionibus Chemiae (1755) und selbst Buffon in seiner Histoire naturelle des minéraux (1785). Die später gemachte Entdeckung, daß die Flüssigkeit des Queckſilbers keine wesentliche Eigenschaft ist, sondern daß es durch strenge Kälte fest und dehnbar gemacht werden kann, ließ es erst den wahren Metallen zugerechnet werden.

Brandt erklärte sich übrigens bestimmt dagegen, daß man Vitriole, Zinnober, Erze, Erden und ähnliche Substanzen den Halbmetallen zuzähle, und wollte nur solche Körper darunter begriffen wissen, welche, mit Ausnahme der Feuerbeständigkeit und Geschmeidigkeit, alle Eigenschaften der wahren Metalle besitzen. Daß die Eintheilung der Metalle in ganze und Halbmetalle auf dieses Princip hin schwankend sei, weil die Uebergänge zwischen den beiden Abtheilungen zu allmälig sind, wurde indeß schon am Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt; die Anhänger des antiphlogistischen Systems sagten sich zuerst davon los, wie denn Fourcroy in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie ausführlicher ihre Unzulänglichkeit darthat.

Noch einer Eintheilung der Metalle müssen wir hier erwähnen, deren Bezeichnung bald in einem ganz andern Sinne gebraucht wurde, als anfänglich beabsichtigt war. Als man die Metalle aus den Alkalien und Erden zu untersuchen anfing, war man darüber nicht einig, ob diese Substanzen, bei aller Aehnlichkeit mit den wahren Metallen, doch mit ihnen in Eine Klasse zu setzen seien. Deßhalb schlugen Erman und Simon 1808 vor, sie als metallähnliche Körper Metalloide zu nennen. Berzelius brauchte indeß von 1811 an denselben Namen in einem andern Sinne zur Bezeichnung der nichtmetallischen Elemente, und obgleich später noch mehrere Chemiker mit jenem Worte den eigentlichen und ihm zuerst beigelegten Begriff verbanden, ist doch Berzelius' Unterscheidung die herrschende geworden.

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Betrachten wir jetzt die verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung und in Verbindung damit über die Entstehung der Metalle.

---

*) Rudolph Augustin Vogel, geboren 1724, starb als Professor der Medicin in Göttingen 1774.

Bei den Alten findet ſich keine Anſicht über die Zuſammenſetzung der Metalle entwickelt; doch ſcheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieſer Körper geglaubt habe. Plinius ſagt: Ferri metalla ubique propemodum reperiuntur, quippe insula etiam Italiae Ilva gignente, und Servius, ein Grammatiker im Anfange des 5ten Jahrhunderts, welcher Virgil's Aeneide commentirte, citirt zu einem Vers, wo dieſer Dichter von Elba als der insula inexhaustis chalybum generosa metallis ſpricht, eine angebliche Stelle aus Plinius, wie folgt: Dicit Plinius Secundus: quum in aliis regionibus effossis metallis terrae sint vacuae, apud Ilvam hoc esse mirum, sublata renascuntur, et rursus de iisdem locis effodiuntur.

Anſichten über die Zuſammenſetzung und Entſtehung der Metalle.

In den Schriften der arabiſchen Chemiker findet ſich die erſte Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle aufgeſtellt. In der Summa perfectionis magisterii beſpricht Geber dieſen Gegenſtand ausführlich. Queckſilber mit Schwefel verbunden iſt nach ihm die Materie der Metalle: Mercurius est materia metallorum cum sulphure; auch den Arſenik nennt er als einen dritten Beſtandtheil, fügt aber hinzu, er ſei dem Schwefel ganz ähnlich: Arsenicum est de subtili materia et simili cum sulphure, idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur; nur ſei der Arſenik mehr weiß, der Schwefel mehr roth. Den Mercurius und den Schwefel definirt Geber folgendermaßen: Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; — — Mercurius est aqua viscosa in visceribus terrae substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum, unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum a humido aequaliter Manchmal ſpricht er von dieſen Beſtandtheilen der Körper als ſolchen, welche von den darſtellbaren Subſtanzen gleichen Namens verſchieden ſeien, manchmal aber auch, als ob der gewöhnliche Schwefel und das gewöhnliche Queckſilber gemeint ſeien, und er ſcheint die Anziehung des letztern zu den Metallen damit in Verbindung zu bringen, daß es in den Metallen ſelbſt enthalten ſei. — Dieſe enthalten nun die genannten Beſtandtheile in verſchiedenen Mengenverhältniſſen, in verſchiedener Reinheit und von verſchiedener Farbe: Sol (das Gold) est creatus ex subtilissima substantia argenti vivi et clarissima fixura, et ex substantia pauca sulphuris mundi, et purae rubedinis, fixi clari, et a natura sua mutati, tingentis illam. — — Si fuerit, quod ceciderit

Geber's Anſichten.

Geber's Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

sulphur mundum, fixum, album, clarum, super substantiam argenti vivi mundam, creatur Luna (Silber) pura. — — Si fuerit sulphur fixum terreum, argento vivo terreo mixtum, et haec ambo non purae albedinis sed lividae fuerint, cujus superantiae quantitas sit sulphuris fixi summa, fit ex his ferrum. — — Si fuerit sulphur immundum, fixum, grossum, secundum sui majorem partem: secundum vero sui minorem non fixum, lividum, rubeum: secundum vero totum non superans neque superatum: et ceciderit super argentum vivum grossum, ex eo aes (Kupfer) creari, necesse est. — — Innuimus, quod si sulphur fuerit in radice commixtionis fixione pauca, participans album, albedine non pura, non superans, sed superatum cum argento vivo secundum partem fixo albo non pure commixto, sequetur ex eo stannum. — — Restat de Saturno (Blei) descriptionem ponere, et dicimus quod non diversificatur a Jove (Zinn), nisi quia immundiorem habet substantiam. Dieſes iſt die Vorſtellung, welche ſich Geber von der Zuſammenſetzung der Metalle machte; Correction der Zuſammenſetzung oder Reinigung der Beſtandtheile iſt Metallverwandlung; der Beiſpiele, welche er hiefür anführt, habe ich bereits (Thl. I., Seite 55, und Thl. II., Seite 166) erwähnt. Die Eigenſchaften der Metalle richten ſich nach der Art der Beſtandtheile; der Schwefel wird als Urſache der Verbrennlichkeit angegeben, wie ich weiter unten noch ausführlicher beſprechen werde, auch iſt er es meiſt, der die Farbe bedingt; je nach dem Grade des Fixirtſeins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen befördernd oder hindernd.

Geber ſagt von ſeinen theoretiſchen Anſichten, daß er ſie gebe, wie ſie ſeine Vorgänger erkannt haben. Ueber dieſe wiſſen wir nichts Genaueres, und es dürfte ſehr gewagt ſein, nach einer vereinzelten Angabe des Dioskorides — aus deſſen Bericht über das Queckſilber (vergl. die ſpecielle Geſchichte dieſes Metalls) die unvollkommene Erkenntniß deſſelben zu jener Zeit deutlich genug hervorgeht — darauf ſchließen zu wollen, daß unter den Griechen bereits Einige das Queckſilber für einen Beſtandtheil der Metalle gehalten haben. Wenn Dioskorides ſagt: *Ἔνιοι ἱστοροῦσι, καὶ καθ' ἑαυτὴν ἐν τοῖς μετάλλοις εὑρίσκεσθαι τὴν ὑδράργυρον* (Einige ſagen, das Queckſilber werde weſentlich in den Metallen gefunden), ſo zeigt dies mehr die Unwiſſenheit der damaligen Zeit in Betreff des Queckſilbers, als eine Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle an.

Albertus M. Anſichten.

Geber's Nachfolger ſtimmen alle der von dieſem ausgeſprochenen Theorie bei. Albertus Magnus ſchreibt in ſeinem Werke de rebus metallicis dem Queckſilber ſowohl als dem Schwefel einen Einfluß auf die Farbe der daraus entſtehenden Verbindungen zu; er meint, das erſtere bedinge eine weiße, der letztere eine gelbe oder rothe Färbung. Aus dem Aufeinanderwirken des Schwefels und Queckſilbers leitet er auch her, daß die Metalle allmälig noch in der Erde ſich bilden. (Vergl. auch noch Thl. II., Seite 271.) — Roger Baco ſagt in ſeinem Speculo alchemiae: Primo notandum est, quod principia mineralia in mineris sunt argentum vivum et sulphur. Ex istis procreantur omnia metalla. — — Sed accidentia diversa supervenientia transformant metalla. Nam secundum puritatem et impuritatem praedictorum duorum, scilicet argenti vivi et sulphuris, pura et impura (edle und unedle) metalla generantur, und nun wiederholt er Geber's oben mitgetheilte Annahmen über die Zuſammenſetzung der verſchiedenen Metalle. — Ebenſo Raymund Lull (vergl. Thl. II., Seite 272). — In dem 15ten Jahrhundert wird, wie wir ſchon früher bei der Geſchichte der Lehre von den Elementen hervorhoben, neben Schwefel und Queckſilber auch das Salz als ein Beſtandtheil der Metalle angenommen (vergl. am eben angeführten Ort). Von der Klarheit, mit welcher man ſich damals eine Vorſtellung über die Zuſammenſetzung und Entſtehung dieſer Körper machte, kann eine Stelle aus Baſilius Valentinus' Triumphwagen des Antimonii am beſten Zeugniß ablegen: „Du ſollſt mit Fleiß obſerviren, merken, verſtehen und in deinen Gedanken wohl aufzeichnen, daß alle Mineralia ſowohl als die Metalle gleichfalls und ebner Maaßen aus einem anfahenden Dinge ſind geboren und generirt worden; daſſelbe einige Ding iſt nun nichts anderes denn ein rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das Obergeſtirn ausgetrieben wird, als durch eine ſyderiſche Diſtillation der großen Welt, welche ſyderiſche warme Eingießung von oben in das untere durch ihre luftige feurige Eigenſchaft operirt und wirket, daß eine Tugend und Kraft geiſtlicher unſichtbarer Weiſe eingepflanzt wird, welcher Rauch demnach ſich im Erdreich reſolvirt und gleich zu einem Waſſer aufſchleußt, aus welchem mineraliſchen Waſſer ferner alle Metalle gewirket und gezeitiget werden zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein ſolch Metall daraus, oder auch ein ſolch Mineral, darnach das meiſte unter den tribus principiis die Herrſchaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und

R. Baco's Anſichten.

Baſilius Valentinus' Anſichten.

Basilius Valentinus' Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: daß also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, das ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.« In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Der Geist« (metallische Character?) »steckt im Mercurio, die Farbe such im Schwefel und die Coagulation (den festen Aggregatzustand) im Salze.« Basilius Valentinus hebt aber noch ausdrücklich hervor, daß diese angenommenen Bestandtheile der Metalle nicht mit den unter denselben Namen darstellbaren Substanzen identisch seien; in seinem letzten Testament, da wo er von des Metalles Samen (Entstehung) handelt, sagt er: »Alle, so von dem Saamen der Metalle geschrieben haben, sind darin einig, der männliche Saamen des Metalls sei der Schwefel, und der weibliche der Mercurius. Das will nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare« (gemeine) »Mercurius selbst metallum, kann derohalben kein Saamen sein. — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalls Speise, wie kann er denn ein Saamen sein?«

Die Ansichten der Chemiker des 16ten Jahrhunderts über die Zusammensetzung der Metalle stimmen mit den hier dargelegten überein (vergl. Paracelsus' Meinungen, Thl. II., Seite 272); in dem 17ten Jahrhundert wird die bisherige Lehre von Einigen theilweise angegriffen und von Anderen umgeformt. Boyle bestreitet, daß die Metalle so zusammengesetzt seien, wie es die Alchemisten angeben, und glaubt, der Gehalt an Schwefel und Salz in denselben sei durch nichts bewiesen; unsicher ist er aber, was den Gehalt der Metalle an Quecksilber angeht, und bringt in seiner Schrift Chemista scepticus mehrere Angaben bei, nach welchen verschiedene Alchemisten aus Metallen wahres Quecksilber gezogen haben wollten. Um das Ende des 17ten Jahrhunderts stellte sich überhaupt die Meinung der Chemiker so, daß sie den gemeinen Schwefel nicht als Bestandtheil der Metalle anerkannten, wohl aber das Quecksilber; das Letztere vertheidigte selbst Fr. Hoffmann, wenigstens in der ersten Zeit seiner Thätigkeit, und behauptete in seiner Dissertatio de cinnabari antimonii (1681), aus allen Metallen lasse sich Quecksilber ausziehen. Ebenso suchte Kunkel in seinen »chemischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von den principiis chymicis« (1677) zu zeigen, daß in den Metallen nichts enthalten sei, was mit Recht als Schwefel bezeichnet werden könne, und die Farbe eines Metalls hänge kei-

Boyle's Ansichten.

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

neswegs von dem Gehalt an diesem Stoffe ab, während seine »Nützliche Observationes oder Bemerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen u. s. w.« (1676) deutlich zeigen, wie fest er an dem Glauben eines Gehaltes an Queckſilber in allen Metallen hing, zu deſſen Ausziehung aus Silber, Blei und Antimon er ſich nur ſechs Stunden Zeit ausbat. Auch Becher nahm in den Metallen einen mercurialiſchen Beſtandtheil an (vergl. ſeine unten mitzutheilenden Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle); vorſichtiger war Stahl, welcher in ſeinem Specimen Becherianum (1702) geradezu erklärte, ihm ſei, was man über dieſen Beſtandtheil geäußert habe, ſehr dunkel, und es entbehre des experimentellen Beweiſes; ſo gewiß es ſei, daß die Metalle aus erdigen und verbrennlichen Beſtandtheilen beſtehen, ſo ungewiß ſei, ob etwas Mercurialiſches in ihrer Miſchung enthalten ſei. Profecto, ſagt er, si quis exsurgat, qui nobis pari evidentia, facilitate et simplicitate praxin principii istius (des mercurialiſchen), seu potius enchireseos mercurificandi, detegat atque proferat, quemadmodum ego de sulphureo (dem verbrennlichen) principio praestitisse mihi videor: illi merito gratias habitum iri confido, imo de peritis et harum rerum intelligentibus, audacter spondeo ac promitto.

Fortdauer der Anſicht, daß Queckſilber in den Metallen ſei.

Solche Beweiſe wurden indeß damals für die Exiſtenz eines mercurialiſchen Princips in den Metallen nicht geführt.

Es ſcheint, daß mehrere Chemiker jener Zeit einen Grund dafür, daß Queckſilber als ein Beſtandtheil der Metalle anzunehmen ſei, dann zu haben glaubten, wenn ſie aus der Auflöſung der letzteren mit Salzſäure einen Niederſchlag, der dem aus Queckſilberſolution mehr oder weniger ähnlich war, erhalten konnten. Erzählungen von Mercurificirungen von Metallen, und Ausſprüche, welche den Glauben an einen mercurialiſchen Beſtandtheil derſelben deutlich ausweiſen, liegen indeß aus jener Zeit zahlreich vor. So beſchrieb Wedel in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1682 die Beobachtung, daß er in ſeinem fünfzehn Jahre lang gebrauchten bleiernen Dintenfaß Queckſilber gefunden habe, und er ſchrieb die Entſtehung deſſelben unbedenklich dem zu, daß es die Dinte aus dem Blei ausgezogen habe. So meinte Boerhave, ob er gleich die Angaben über Ausziehung des Queckſilbers aus Metallen gründlich widerlegt hatte (vergl. Thl. I., S. 200), doch in ſeinen Elementis chemiae (1732): maxime antiqua, semperque invalescens magis, est opinio, qua argentum vivum caeterorum habetur omnium metallorum praecipua materies. So erzählte der franzöſiſche

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

Chemiker Groſſe in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1733, daß er aus Blei Queckſilber erhalten habe, wenn er Salpeterſäure mit Blei vollkommen geſättigt habe; es ſchlage ſich hierbei ein ſchwarzgraues Pulver nieder, welches das aus dem Blei abgeſchiedene Queckſilber enthalte; und für ſo ſicher gab er ſeine Beobachtung aus, daß es einer beſondern Experimentalunterſuchung bedurfte, um ſeine Angabe zu widerlegen. So wollte ſelbſt noch Pott 1752 aus Grünſpan durch Deſtillation mit kohlenſaurem Ammoniak, Salmiak und Vitriolöl metalliſches Queckſilber dargeſtellt haben, welches in dem Kupfer als Beſtandtheil enthalten geweſen ſei. (Vergl. noch bei Queckſilber im IV. Theile.)

Ich habe hier, der Zeit nach etwas vorgreifend, die Angaben der Chemiker über den Gehalt der Metalle an Queckſilber vollſtändiger zuſammengeſtellt, weil wir nun die Anſichten über die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanzen in einer andern Richtung betrachten wollen, die zu der gleichzeitigen Berückſichtigung mehrerer anderen theoretiſchen Lehren führt. Wir wollen nämlich jetzt vorzugsweiſe die Vorſtellungen über denjenigen Beſtandtheil der Metalle, welcher ihre Verbrennlichkeit bewirkt und von dem ihre Verkalkbarkeit abhängt, unterſuchen; hierzu iſt es nöthig, auf einige Angaben über Verbrennung und Verkalkung aus früherer Zeit zurückzugehen.

Vorſtellungen über die Verbrennung und Verkalkung — Anſichten der Alten.

Die Meinung der Alten, daß das Feuer ein Element der Körper ſei (vergl. den Abſchnitt über die Elemente im II. Theile, S. 267 ff.), ſcheint anzudeuten, daß ſie das Feuer als etwas Materielles, die Verbrennung als eine einfache Abſcheidung der in einem Körper enthaltenen Feuermaterie betrachteten, und die größere oder geringere Verbrennlichkeit einer Subſtanz als auf einem verſchiedenen Gehalt an Feuermaterie beruhend.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Der große Gehalt an dieſer iſt nach Plinius die Urſache der leichten Entzündlichkeit des Schwefels: neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet, ignium vim magnam ei inesse. Dieſe Anſicht zieht ſich bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts und länger hin, daß die Verbrennlichkeit von dem Gehalt an einem beſtimmten Beſtandtheile bedingt ſei; bei den Arabern und bei den Abendländern bis zu 1700 ungefähr wird dieſer Beſtandtheil figürlich durch den Namen ſolcher Subſtanzen bezeichnet, welche beſonders verbrennlich ſind; bald als fettiger Be-

ſtandtheil, bald als Schwefel. Was den Gebrauch des letztern Wortes betrifft, ſo iſt wohl zu merken, daß, wo die Schriftſteller der frühern Zeit vom Schwefel in Bezug auf die Verbrennung reden, dies bald ſo geſchieht, daß ſie den darſtellbaren meinen, und dann nennen ſie gewöhnlich den auch in dieſem enthaltenen, ſeine Verbrennlichkeit bedingenden, Beſtandtheil unter einem andern Namen, bald nennen ſie dieſen letztern Beſtandtheil ſelbſt ohne weiteres Schwefel, wenn von anderen verbrennlichen Körpern, z. B. von Metallen, die Rede iſt.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Wenngleich bei den Arabern und bei den Abendländern der Beſtandtheil, welcher in den verbrennlichen Körpern enthalten ſein und ſich bei ihrer Verbrennung abſcheiden ſoll, nicht mehr geradezu als Feuer bezeichnet wird, ſo bleibt doch die Anſicht, daß dieſer Beſtandtheil wahres Feuer und ſein Freiwerden aus der Miſchung, die ſich als verbrennlicher Körper erweist, die Verbrennung ſei, ſehr lange die von vielen Chemikern angenommene. Wir werden weiter unten die verſchiedenen Meinungen kennen lernen, welche man ſich darüber machte, ob das Feuer als ein materieller Beſtandtheil der brennbaren Körper zu betrachten ſei, und inwiefern ſich die Entwicklung von Licht und Wärme als eine Ausſcheidung dieſes Beſtandtheils betrachten laſſe. — Gehen wir zunächſt dazu über, was von Seiten der Chemiker für den Nachweis, ein ſolcher Beſtandtheil, der die Bedingung der Verbrennlichkeit ſei, exiſtire in den verbrennlichen Körpern, geſchehen iſt.

Erkenntniß der Analogie zwiſchen Verbrennung und Verkalkung.

An der Unterſuchung der Metalle und der Verkalkung derſelben bilden ſich die Anſichten über die Verbrennung beſonders aus. Mit einer wahren Verbrennung wurde dieſe Veränderung der Metalle ſchon früher verglichen. Bei Dioskorides und bei Plinius werden die Rückſtände von der Einwirkung des Feuers auf Metalle mit demſelben Namen bezeichnet, wie die Rückſtände der Verbrennung von Holz und ähnlichen Stoffen, als *σποδοί*, cineres, Aſche; und ſo werden auch noch bei den abendländiſchen Alchemiſten, bis zu Libavius um 1600, die Metalloxyde cineres genannt; *κεκαυμένος χαλκός*, verbranntes Kupfer, wird das Kupferoxyd bei Dioskorides genannt, plumbum ustum und cinis plumbi usti bei Plinius das Bleioxyd. Aehnlich, wie die Alten die Entſtehung der Metalloxyde mit der Verbrennung von Holz u. a. verglichen, verglichen ſie die Araber, wie es ſcheint, und ſicher die Abendländer, mit der Darſtellung des gebrannten Kalks. Calces werden die Metalloxyde in

den lateinischen Uebersetzungen Geber's genannt, ohne daß wir jedoch wissen, ob auch in dem arabischen Originale ein ganz entsprechendes Wort gebraucht ist, und bei den abendländischen Chemikern ist seit dem 13. Jahrhunderte diese Bezeichnung die allgemein gebräuchliche.

Auf was beruht nun der Uebergang eines Metalls in Kalk? Diese Frage beantworten die Naturforscher während zweitausend Jahren: darauf, daß das Metall etwas verliert, indem es in Kalk sich verwandelt.

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

Schon Plato spricht sich um 400 vor Chr. dahin aus, daß sich der Rost bilde, indem sich Erdiges aus dem Eisen absondere; er schon scheint die Verkalkung als auf einer Zerlegung des Metalls beruhend betrachtet zu haben. — Bestimmter giebt Geber in seiner Summa perfectionis magisterii an, daß die Calcination auf einer Trennung eines feuchten Bestandtheils und namentlich des schwefligen Princips beruhe. Er sagt hier: Calcinatio est per ignem pulverisatio, ex privatione humiditatis partes consolidantis. — — Una intentio, quare metalla calcinantur, est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva. In Bezug auf die Oxydation des Queckſilbers, welches nicht zu den Metallen gerechnet wurde, bedient sich Geber nicht des Ausdruckes Calcination, sondern er spricht von der Coagulation des Queckſilbers; diese beruht nach ihm gleichfalls darauf, daß sich etwas aus dem Queckſilber abscheidet, und zwar auch wieder Feuchtigkeit; deshalb muß jener Körper in einem offenen Kolben längerer Hitze ausgesetzt werden, wenn er coagulirt werden soll. Coagulatio est rei liquorosae ad solidam substantiam, per humidi privationem, reductio. — — Habet argentum vivum humiditatem sibi multum unitam, quam ab illo separari non est possibile, nisi per ignis cautam violentiam. — — Coagulatur ex diuturna retentione in igne, cum vase vitreo, cujus collum sit multae longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat, cum continua colli ejus apertione, ut postea possit humiditas ejus evanescere. — Ebenso suchte Albertus Magnus den Grund der theilweisen Verkalkung des Messings bei der Bereitung desselben darin, daß sich etwas davon verflüchtige, und eine Decke von geschmolzenem Glase auf dem Metalle wirkt seiner Meinung nach die Verkalkung abhaltend, nicht weil sie den Zutritt eines Stoffes abwehrt, sondern weil sie die Verflüchtigung hindert. In seiner Schrift de rebus metallicis sagt er: Ligatur (das Messing wird bei dem Schmelzen im metallischen

Geber's Ansichten.

Albertus Magnus' Ansichten.

Zuſtande erhalten) per oleum vitri; tolluntur enim fragmenta vitri, et convertuntur in pulverem, et spargitur (pulvis) in testam super aes, postquam immissa est calaminaris (der Galmei); et tunc vitrum projectum enatat super aes, et non sinit evaporare lapidem et lapidis virtutem, sed reflectit vaporem lapidis in aes, et sic diu et fortiter purgatur aes. — Theoretiſche Vorſtellungen über die Verkalkung.

So auch betrachtete Paracelſus den Vorgang der Verkalkung, daß er auf einem Weggehen der ſchwefligen Theile beruhe, und da er das ſchweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeſtändige in ihnen (das Salz) mit dem Körper vergleicht, ſo nannte er auch die Kalke die Leichname der Metalle, todte Metalle. Von dieſem Gleichniſſe kommt der Ausdruck Wiederlebendigmachen (revivifier bei den Franzoſen noch zu Lemery's Zeit und ſpäter) für das Reduciren eines Metallkalkes *). Unter demſelben Bilde ſuchte Cardanus **) den Unterſchied zwiſchen Metall und Kalk zu erläutern. — Agricola drückt ſich weniger in Bildern aus, und meint ganz nüchtern (an Geber's Anſicht erinnernd), daß die Calcination der Metalle auf der Verjagung der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit beruhe. In ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er: Causam indagare convenit, ob quam reliqua metalla omnia, auro excepto, comburantur, atque unum altero citius. Aurum quidem terram habet minimam atque purissimam, et optime commistam cum aqua. Unde fit, ut illius terra arceat et contineat humorem, ne eum exspiret; contra humor tueatur et defendat terram, ne accendatur. Ideo non comburitur, et quaecunque ad alia metalla adjecta comburunt ea, purgant aurum. Reliquis autem metallis quia terra est multa et minus pura, minusque bona temperatio, idcirco ipsa ignis violentia intereunt. Nam cum terra flammis accensa fuerit, humorem exhalant. Humor enim non potest ab igni defen- Paracelſus' Anſichten. Cardanus' Anſichten. Agricola's Anſichten.

*) Das Wort Reduciren für Metalliſiren iſt ſeit Paracelſus in häufigerem Gebrauche; dieſer ſtellt es manchmal noch, zur Erläuterung, mit Reviviſiciren zuſammen.

**) Hieronymus Cardanus, geboren 1501 zu Parma, geſtorben 1576, Polyhiſtor, machte ſich hauptſächlich als Arzt und als Mathematiker bekannt; als letzterer hat er weſentliche Verdienſte für die Ausbildung der Wiſſenſchaft. Seine Anſichten, ſo weit ſie auf Phyſik und Chemie Bezug haben, entwickelte er beſonders in ſeinen Werken: de rerum subtilitate und de rerum varietate.

dere terram, ut non incendatur, nec incensam restinguere, ut non cremetur; neque contra terra continere humorem, ut eum non exspirent. — Ebenso schreibt Libavius in seiner Alchymia gleichfalls die Verkalkung auf Rechnung eines Verlustes des Metalls an Feuchtigkeit: Metalla, praesertim imperfecta, calcinantur reverberanturque fortiter, donec fusionem vitrariam accipiant, humiditate nimirum tenaci ut plurimum absumpta.

Libavius' Ansichten.

An dem Ende des 16. und in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts ist die allgemeine Meinung die, daß der in dem Metall enthaltene Schwefel bei der Verkalkung durch das Feuer ausgetrieben werde. Der Gehalt an Schwefel wird als die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle betrachtet. Man fragte sich aber auch, welches denn die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels sei, und damit rückte man der Annahme eines nicht darstellbaren, in allen verbrennlichen Körpern enthaltenen und ihre Verbrennlichkeit bedingenden Princips viel näher.

Ansichten über die Zusammensetzung des Schwefels.

Daß schon die Alten sich den Schwefel als etwas Zusammengesetztes, viel Feuer Enthaltendes, dachten, geht aus der Seite 102 angeführten Stelle des Plinius hervor. Geber zuerst — wenn man anders sich auf die lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften verlassen kann — spricht aus, daß in dem Schwefel und seines Gleichen ein verbrennlicher, fettiger Bestandtheil sei. In seiner Summa perfectionis magisterii liest man: Sulphur et suum compar pinguedo sunt terrae; cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleaginosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam. Also alles Verbrennliche habe einen fettigen Grundstoff der Verbrennlichkeit. Diese Anschauungsweise kommt indeß lange Zeit viel weniger vor, als die, wonach der Schwefel selbst als Princip der Verbrennlichkeit betrachtet wird. Erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts bezeichnen wieder einige Chemiker den Grundstoff der Verbrennlichkeit als Oel oder Fett; erst zu dieser Zeit äußern sich auch mehrere Chemiker wieder einmal über die Zusammensetzung des gemeinen Schwefels, während viele andere diesen Körper noch immer als mit dem elementaren Schwefel sehr nahe übereinkommend betrachten. Sylvius de le Boë hielt es um 1670 für eine ausgemachte Sache, der Schwefel bestehe aus Säure und Fett; er sagt in

Sylvius de le Boë's Ansicht.

seinem Werke Praxeos medicae idea nova: Sulphur omne oleo imprimis constare et acido spiritu, tam notum est Chymicis, ut ulteriori declaratione non videatur indigere. Den verbrennlichen Bestandtheil des Schwefels bezeichnet er also hier als Oel, als den andern Bestandtheil betrachtet er das, was nach dem Abgange des Oels bei der Verbrennung zurückbleibt, die Säure; der ölige Bestandtheil wird nach ihm bei der Verbrennung abgeschieden. Sylvius faßt, wie Geber, unter der Bezeichnung Oel alles in den Körpern Enthaltene zusammen, was verbrennlich ist; schon 1659 sprach er in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo aus: Duplex observatur mistorum vinculum, primarium quidem et potentius, sal (das Feuerbeständige), secundarium vero et imbecillius, oleum (das Verbrennliche); illius vim frangit aqua, hujus immutat et destruit ignis. Das Feuer betrachtete er als nur dann auf die Sinne wirkend, wenn es (bei der Verbrennung) mit dem Träger der Verbrennlichkeit, dem oleum oder pabulum ignis, vereinigt ist; in dem erst genannten Werke sagt er: Ignis, quantum ego saltem potui hactenus observare, nullum producit in nostro sensu calorem, nisi quando in oleo, quod ejus pabulum vulgo dicitur (quo jure, jam non inquiram), existit et subsistit. — Boyle gelang es, aus Schwefelsäure durch Destillation mit Terpenthinöl Schwefel darzustellen; doch ließ er es unentschieden, ob der Schwefel durch die Verbindung der Säure mit verbrennlichem Stoffe entstanden sei, oder ob er schon als Bestandtheil in der Säure existirt habe. Er äußert sich darüber in seinem Chemista scepticus (1661): Cum olei vitrioli et olei terebinthini mixturam in parva retorta vitrea distillassem, obtinebam notabilem certae alicujus substantiae quantitatem, quae, circa retortae collum haerens, seipsam sulphur prodebat, non modo forti admodum odore sulphureo, similique colore, sed et eo, quod, carbonibus imposita, protenus accendebatur, et communis sulphuris ad instar urebat. — — Ab hoc experimento deducere possim vel harum propositionum alteram, vel utramque; verum sulphur posse confici ex duarum ejusmodi substantiarum, quas Chymici pro elementaribus habent, quarumque neutra seorsim tale corpus in se continebat, conjunctione; vel, oleum vitrioli, licet destillatus sit liquor, parsque habeatur salini principii et concreti illius, quod eum suppeditat, posse tamen corpus esse adeo compositum, ut, praeter salinam ejus

Sylvius de le Boë's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

Boyle's Ansicht.

Kunkel's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile. — Bestimmt nimmt aber in dem Schwefel einen öligen Bestandtheil als Ursache seiner Verbrennlichkeit Kunkel an, welcher in seinen »chymischen Anmerkungen, darinnen gehandelt wird von den Principiis chymicis« (1677) sich äußert: »Da ich vom Sulphure communi geschrieben, habe ich ihn für kein Principium (einfachen Körper) gehalten, aber doch statuirt, er bestände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile sei, und habe sein Brennen daher bewiesen.«

Annahme desselben Princips in allen verbrennlichen Körpern und den Metallen. — Phlogistontheorie.

So bildete sich die Ansicht aus, in dem Schwefel sei ein fettiger Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit; daneben bestand noch die Meinung, ein Gehalt an Schwefel selbst sei die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle. Diese griff Kunkel in dem ebengenannten Werke mit Nachdruck an, und suchte den Satz zu widerlegen, welchen um 1670 die meisten Chemiker für wahr hielten: ubi ignis et calor, ibi sulphur. (Wie schon Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen behauptet hatte: »was da brennt, ist sulphur«, sagte auch noch N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie ganz bestimmt: le soulfre est le seul principe, qui s'enflâme.) Vorzüglich aber waren es Becher und nach ihm Stahl, die es zur Anerkennung zu bringen wußten, daß keineswegs in den Metallen gemeiner Schwefel der die Verbrennlichkeit bedingende Bestandtheil sei, und welche dagegen zu beweisen suchten, ein und dasselbe, für sich nicht darstellbare, Princip sei in dem Schwefel, den Metallen und allen verbrennlichen Körpern enthalten, und seine Absonderung gehe in der Verbrennung vor sich.

Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

In seiner Physica subterranea (1669) stellt Becher in Bezug auf die Verbrennung folgende Grundsätze auf. Die Verbrennung ist eine Zerstörung, eine Auflösung des verbrennlichen Körpers in seine Bestandtheile; das drückt er so aus: Manifeste liquet, nihil posse ardere, quod non summe raribile (zertheilbar) sit, et omne, quod ardet, rarescere (sich zertheile) et in atomos resolvi. Ein einfacher Körper, der keiner Zerlegung fähig ist, kann somit nicht brennen. Quodcunque non potest rarefieri, id etiam non potest flagrare. Die Feuererscheinung beruht auf der bei dieser Auflösung statthabenden Zertheilung und Verdünnung des verbrennlichen Körpers: concludimus, causam ignificationis seu incensionis omne id esse, quod rarefacit summeque attenuat. Jeder Körper, welcher

verbrennlich iſt, muß aber in ſich eine Urſache der Verbrennlichkeit haben; ignem sustinens corpus, animam quoque ignis patientem habebit. Dieſe Urſache ſucht er in dem Gehalte an einem beſtimmten Principe, welches er als fettige Erde, terra pinguis, bezeichnet; ſie iſt aber nicht gemeiner Schwefel, ſondern nur ein Beſtandtheil auch von dieſem: a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido, et nostra hac secunda (pingui) terra. Dieſe Erde muß auch in den mineraliſchen Subſtanzen enthalten ſein*, wofern dieſe brennbar ſind: cum in omnibus animalibus et vegetabilibus pinguetudinem inveniamus, quam Neoterici nostri oleum vocant: quis dubitet, et eam fossilibus inesse, cum aliqua ardere, flagrare, in cineres redigi, ipsa etiam metalla in flammas redigi et comburi posse constet. Die Verkalkung der Metalle beruht auf dem Austreiben dieſer terra pinguis durch Feuer: Ignis omnia dissolvit et disunit, quae ex heterogeneis partibus constant. — — In metallis pars volatilior ab igne expellitur; der Gebrauch von Flüſſen beruht nach Becher darauf, daß dann die ſchwefligen Theile verhindert werden, wegzugehen; ganz ſo, wie es ſich ſchon Albertus Magnus (Seite 104 f.) vorgeſtellt hatte. Neben der terra pinguis, deren Annahme die verbeſſerte Hypotheſe vom Schwefel der Früheren iſt, betrachtete Becher noch eine terra lapidea und eine terra mercurialis, den früheren Begriffen von Salz und Queckſilber entſprechend, als Beſtandtheile der Metalle (vergl. Theil II., Seite 277), und wie Paracelſus (Seite 105 in dieſem Theile) verglich auch Becher die eine von dieſen mit dem Leibe, die andere mit der Seele; nur lebendige (reguliniſche) Metalle können ſich verkalken und ſind brennbar; sequitur, priorem terram (lapideam) ut corpus, hanc vero posteriorem (pinguem) ut animam se habere, et proinde talis constitutionis esse debere, ut priori associari queat, nempe ignem sustinere.

Becher's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung.

Nach Becher beſtehen alle Metalle aus den genannten drei Erden, für welche er manchmal noch geradezu die Bezeichnungen der Früheren braucht; ſeine Angaben darüber erinnern ſehr an Geber's oben (S. 97 f.) mitgetheilte Anſichten. Becher urtheilt z. B. über die Zuſammenſetzung des Eiſens: ejus mixtum essentialiter intrant multae partes terrae rubrae stipticae, unctuosum in ferro quidem fortis est, sed pauca quantitate, nec humidi metallici sufficiens quantitas; oder kurz: Ferrum constat ex multo sale, paulo sulphure et pauciori mercurio. Ebenſo ſind die Unter-

Becher's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle.

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

schiede in der Zusammensetzung der anderen Metalle: Cuprum terram habet dilutiorem, magis rubram: — — aurum terram habet rubram fixissimam et purissimam, unitam substantiae mercuriali purissimae, mediante sulphure penetrante; — — argentum componitur ex multa terra alba (sale), pauco unctuoso (sulphure) et pauciori humido (mercurio); — — stannum multum terrae calcis habet, paucissimum mercurii, sulphur impurum et imperfectum; — — plumbum magnam mercurii quantitatem, modicum sulphuris, paucissimum terrae seu salis habet. —

Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Auf diese Ansichten gestützt, spricht sich auch Becher dafür aus, daß die Metalle in der Erde sich noch stets erzeugen, und im I. Supplement zu seiner Physica subterranea handelt er hierüber weitläufig. Er sagt hier, er wisse wohl, daß Einige behaupten, die Metalle seien von Anfang der Welt an, und eine Zusammensetzung und fortwährende Bildung derselben sei nicht anzunehmen; auch der heilige Augustin sei dieser Meinung. Aber diese irren sämmtlich; denn alle Körper unter dem Monde (omne corpus sublunare) seien gemischt, und was gemischt sei, müsse durch Zusammentreten seiner Bestandtheile sich fortwährend bilden können; also auch die Metalle. Auch werde diese Schlußfolgerung durch die Erfahrung gerechtfertigt; schon Plinius sage (vergl. S. 97), in Elba gigni ferri metallum, und Strabo berichte noch viel bestimmter, dort wachse das herausgeförderte Eisen wieder nach. Ebenso erzähle Albertus Magnus, in Sclavonien decke man die armen Gänge dreißig Jahre lang zu, damit die Metalle darin reifer und besser werden. Auch schreibe Agricola von dem Eisen, welches man aus Wiesen grabe (Rasen-Eisenstein), es brauche 10 Jahre zu seiner Reifwerdung und Zeitigung. (Diese Ansicht über die allmälige Entstehung der Metalle war zu Becher's Zeit ziemlich allgemein; selbst Boyle konnte sich darüber nicht hinaussetzen, und Tachenius führt in der antiquissimae Hippocraticae medicinae clavis gleichfalls die Eisenwerke zu Elba als Beweis dafür an.)

Becher gab seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Erklärungen über die Ursache ihrer Verbrennlichkeit mehr in allgemeinen Umrissen, als daß er sie in den Specialitäten aller einzelnen Processe durchgeführt hätte. Oefters spricht er den Wunsch aus, es möge ihm ein Nachfolger werden, welcher seine Theorie vervollkommne; und um hierzu

Anlaß zu geben, ſtellte er manche Behauptung beſtimmt auf, welche er vielleicht noch zurückgehalten und mit directeren Beweiſen zu unterſtützen geſucht hätte, wenn ihm ein ruhigeres Leben und eine ungeſtörtere Beſchäftigung mit der Wiſſenſchaft vergönnt geweſen wäre. Clare heic loci scribo, ſagt er einmal bei einer ſolchen Gelegenheit in der Physica subterranea, quoniam ab improbis Sophistis et Philosophicidis persecundus, vix per horam vitae tutus sum, optaremque, ut aliqui ea ad finem perducerent, quorum ego heic loci posui fundamentum. Sein Wunſch ging in Erfüllung, indem Stahl die von Becher geäußerten theoretiſchen Anſichten weiter fortbildete. Gleich bei ſeinem erſten literariſchen Auftreten zeigt ſich Stahl als Anhänger der Becher'ſchen Lehre; ſeine Zymotechnia fundamentalis, seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum sulphur rerum arte producendi et alia utilia experimenta atque observata inseruntur, welche 1697 erſchien, enthält ſchon ſeine Zuſtimmung zu Becher's Anſicht, daß der Schwefel denſelben verbrennlichen Stoff (Becher's terra pinguis) enthalte, wie die Metalle, und daß die Schwefelſäure der andere Beſtandtheil des Schwefels ſei, gerade wie der Metallkalk der andere Beſtandtheil eines Metalls. Das angekündigte experimentum novum ſollte hierfür den Beweis liefern, indem nach ihm eine Reduction der Schwefelſäure zu Schwefel auf demſelben Wege bewerkſtelligt wird, auf welchem die der Metalle vor ſich geht; durch Erhitzung mit Kohle. Zu dieſem Ende wurde die Schwefelſäure erſt an Alkali gebunden, dann mit Kohle erhitzt, wo ſich jetzt neu gebildeter Schwefel aus der Schwefelleber durch Säuren ausſcheiden laſſe. Seine Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle und die Verbrennung entwickelte Stahl 1702 weitläufiger, wo er Becher's Physica subterranea neu herausgab; er beklagt hier, daß dies Werk ſo wenig Anerkennung gefunden habe, und ſucht ihm dieſe beſonders durch ſein beigefügtes Specimen Becherianum zu erwirken. Stahl ſagt in dem letztern nochmals beſtimmt, daß die verkalkbaren Metalle aus einer beſondern brennbaren Subſtanz und Metallkalk zuſammengeſetzt ſind: Ignobilia metalla continent substantiam inflammabilem, quae nudo igne aperto in auras abiens, metallum in cinerem fatiscens relinquit. Reduction der Metallkalke iſt Vereinigung mit dieſer brennbaren Subſtanz: Metallis ita combustis non licet in metallicam suam faciem reverti per quodcunque aliud experimentum vel additamentum, nisi quod materiam

Stahl's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung.

talem inflammabilem illis iterum communicare atque insinuare possit.

Einführung des Begriffs des Phlogiston durch Stahl.

Jene brennbare Substanz, welche man bisher bald als sulphur oder sulphureitas, bald als oleum oder pinguetudo oder terra pinguis unterschieden hatte, und welche nach Stahl nicht Feuer selbst, sondern nur die Bedingung der Entstehung des Feuers ist, nannte er Phlogiston: Ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrit materia et principium igmis, non ipse ignis. Ego Phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat. An einer andern Stelle definirt er das Phlogiston als materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat Es ist die Substanz, durch deren Abscheidung die Metalle zu Kalken werden; solo urendi actu, in libero aëre, substantia haec e mineralibus et pluribus metallis ita absumitur, ut tota prior compages in cineris speciem dilibatur; id quod manifestum est in plumbo, stanno, cupro, ferro etc., quae singula, levi ustione continuata, ita in cineres abeunt, dum portio haec, de qua nobis hucusque sermo est, igneo motu in auras exhalat. Als Phlogiston bezeichnet also Stahl das Princip des Brennbarseins, nicht ganz dem Begriffe des griechischen Wortes entsprechend, welches Verbranntes bezeichnet und nicht Brennbares, was die Chemiker jener Zeit darunter verstanden. Dieser Ausdruck ist indeß von ihm nicht zuerst gebraucht, sondern nur schärfer definirt und allgemeiner eingeführt worden. Denn ich finde in Boyle's schon 1661, also lange vor Stahl, gedrucktem Chemista scepticus folgende Citation aus Sennert's Schriften: Ubicunque pluribus eaedem affectiones et qualitates insunt, per commune quoddam principium insint, necesse est. At colores, odores, sapores, esse φλογιστόν (brennbar sein), et similia alia, mineralibus, metallis, plantis, animalibus insunt. Aber so wenig kam diese Bezeichnung in Aufnahme, daß Stahl sie als eine neue vorschlagen und einführen mußte. — Seine Verbrennungstheorie und seine Ansichten über die Metalle entwickelte Stahl später, außer in seinen Vorlesungen, die dann auch als Lehrbücher erschienen, hauptsächlich in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718). Nach einer Einleitung, welche die Ausbildung der Scheidekunst durch die ihm vorhergehenden Chemiker zum Gegenstande hat, und nach einer gebührenden

Anerkennung der Verdienste Becher's, geht Stahl in dieser Schrift zu dem Beweis über, daß eine Menge der wichtigsten chemischen Fragen nicht beachtet, eine Menge der nothwendigsten Erklärungen von den Chemikern seiner Zeit nicht gegeben würden. Er führt zahlreiche Beispiele auf, besonders aber verweilt er dabei, daß die Verbrennung und Verkalkung schlecht erklärt werden. »Wer hat von diesem Ereignisse« (dem Verkalken der Metalle) »nur einige scheinbare wahre Ursache angemerkt?« fragt Stahl. »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indeß haben geübte Chymici das größeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, daß sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. — — Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet.« Dieses Grundwesen, die Bedingung der Verbrennlichkeit, ist in allen brennbaren Substanzen dasselbe: »es ist vor die Augen zu legen, daß sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet.« In Bezug auf die Benennung dieses Grundwesens sagt er hier: »Es ist meines Erachtens das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen Phlogiston, zu deutsch brennlich, beleget.« Bei einigen Substanzen wird bei der Verbrennung dieses Phlogiston ganz als Feuer abgeschieden, bei anderen nur theilweise als Feuer, theilweise in seiner eigenthümlichen Form, als Ruß, welchen Stahl als das möglichst rein darzustellende Phlogiston ansieht. Von dem aus der Verbrennung des Terpenthinöls dargestellten Ruß sagt er z. B.: »es ergiebt sich von selbsten, daß er das wahre Principium, sowohl der Fettigkeit, als der Brennlichkeit gewesen«, denn an der Luft angezündet, verbrenne er ohne allen Rückstand. Die Identität des Brennbaren in den Metallen und den Vegetabilien sucht er nun besonders nachzuweisen, sodann, daß das Phlogiston etwas ganz Anderes sei, als der gemeine Schwefel (seine Hauptgründe dafür habe ich Seite 78 mitgetheilt), und endlich weitläufig, wie der Schwefel selbst zusammengesetzt sei.

Einführung des Begriffs Phlogiston.

Stahl's Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Was die Entstehung der Metalle angeht, welche wir hier noch einmal berühren wollen, so weicht Stahl von Becher ab. Dieser hatte noch fortdauernde allmälige Bildung derselben und ihrer Erze angenommen (vergl. S. 110); Stahl hingegen spricht in seiner Schrift von dem sulphure aus, weit wahrscheinlicher sei es, »daß die ganghaftig befindlichen Erze, stracks von Anfang, in die allerweiseste Eintheilung, Befestigung und Auszierung der Erde mit eingelegt und eingeschaffen worden«. Er verspottet Diejenigen, welche glauben, die unedlen Metalle würden mit der Zeit besser, reifer, garer, den edlen Metallen ähnlicher; er verweiset sie auf die Bergwerke, aus denen man seit Jahrtausenden unedles Metall entnehme, ohne daß das, was man jetzt gewinne, edler oder von der Zeit garer gekocht sei, als das früher geförderte. »Die britannischen Cassiterides sind nun über 2000 Jahre bekannt, und ist doch die Küche so übel bestellt, daß man sich jeden Gedanken vergehen lässet, daß das Zinn einmal ausgekocht sein möchte. Es ist eine eigene Art Windeier« (die unedlen Metalle), »sie wollen nicht hart werden.«

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Wir haben eben die Grundzüge der Phlogistontheorie dargestellt, wie sie Stahl entwickelte und welche seine Schüler bald weiter ausarbeiteten. Neben Neumann, Pott, Eller und Marggraf, welche als die vorzüglichsten Repräsentanten dieser Theorie in Deutschland schon im I. Theil besprochen wurden, ist Juncker *) hier noch hervorzuheben, dessen Conspectus chemiae theoretico-practicae in forma Tabularum repraesentatus, in quibus physica, praesertim subterranea (d. i. mineralische oder unorganische Chemie) et corporum naturalium principia, habitus inter se, proprietates, vires et usus ——e dogmatibus Becheri et Stahlii potissimum explicantur (zuerst 1730) eine der vorzüglichsten Autoritäten für die Phlogistontheorie abgab. In Frankreich findet man bald nach 1700 Stahl's Ansichten gekannt und benutzt, aber dadurch verändert, daß man statt der von ihm gegebenen Namen die älteren braucht, und Stahl's Lehren ausspricht, als ob sie eine unmittelbare Folge der früheren Meinungen seien. So nennt Homberg den brennbaren Bestandtheil der Metalle hartnäckig immer noch Schwefel, ob er gleich weiß, daß er von dem gemei-

*) Johann Juncker, 1683 zu Lehndorf in Hessen geboren, starb 1759 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Halle.

nen Schwefel verschieden ist, und er braucht lieber in einer Abhandlung von 1703 den Ausdruck soufre du soufre commun, als daß er sich dazu bequemt, die Bezeichnung Phlogiston anzunehmen; noch 1710 bezeichnete er das Princip der Verbrennlichkeit als Schwefel, und suchte zu beweisen, in den verbrennlichen Mineralien und in den vegetabilischen Substanzen sei Schwefel von einerlei Art enthalten. Ebenso drückt St. F. Geoffroy noch 1718 denselben Begriff durch soufre principe oder principe huileux aus, an die früheren unklaren Bezeichnungen sulphur und oleum sich lieber anschließend, als an Stahl's Phlogiston, und erst Macquer ließ hier Stahl's Verdiensten die gehörige Anerkennung zu Theil werden. Gehen wir indeß von den Chemikern, welche die phlogistische Theorie benutzten, ohne sich als Anhänger Stahl's zu bekennen, zu denen über, deren Nichtübereinstimmung mit des Letztern Lehre offen vorliegt. Wir wollen hier zuerst die abweichenden Ansichten derjenigen Forscher kurz angeben, welche ohne reformirende Wirkung geblieben sind, und dann genauer erörtern, welche Arbeiten zu dem Umsturze der Phlogistontheorie hinführten.

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Unter Stahl's Zeitgenossen sind Fr. Hoffmann und Boerhave die bedeutendsten Autoritäten, welche sich gegen des Erstern Theorie ausgesprochen haben. Hoffmann stimmte in einzelnen Stücken mit der Lehre vom Phlogiston überein, und nahm selbst letztere Bezeichnung für den Bestandtheil der Körper, welcher ihre Verbrennlichkeit bedinge, an; den Schwefel z. B. betrachtete er als zusammengesetzt aus Säure und Phlogiston, welches letztere in den Fetten und ätherischen Oelen am reichlichsten enthalten sei; acidum, si accenditur sulphur et ejus vapor colligitur, ad oculum sisti potest; substantia vero illa altera phlogista ejus solutione in oleo tam expresso, quam destillato, se sensibus offert, sagt er in der Sammlung seiner Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722). Aber in den Metallen nahm er kein Phlogiston an, er glaubte nicht, daß die Verkalkung auf einem Verluste des Metalls an einem Bestandtheil beruhe, sondern er hielt es für wahrscheinlicher, daß Verkalkung die Verbindung des Metalls mit einem Stoffe sei, den er als Schwefelsäure bezeichnete. Bei dem Rösten der (schwefelhaltigen) Erze bleibe das Metall verkalkt zurück, und zwar weil es Schwefelsäure aufgenommen habe, welche in dem Schwefel enthalten gewesen sei, dessen Phlogiston bei der Verkalkung sich ausgeschieden habe. Jede Verkalkung beruhe auf der Aufnahme solcher Schwefel-

Abweichende Ansichten anderer Chemiker. Fr. Hoffmann's.

Fr. Hoffmann's Anſichten über die Verkalkung.

ſäure, und Reduction ſei Entziehung dieſer Säure, welche mit Metall verbunden den Kalk bilde, nicht Zuführung eines Stoffes, welcher mit Kalk verbunden das Metall bilde (welches letztere Stahl's Meinung war). In dem Abſchnitt des eben angeführten Werks, wo er ſeine experimenta circa mirabilem carbonum virtutem beſpricht, drückt er ſich hierüber folgendermaßen aus: In metallurgicis laboribus res notatu digna est, quod minerae joviales, item ferreae, cupreae et plumbeae, calces quoque antimoniales, item scoriae et vitra metallorum, non in purum metallum vel minerale suum liquari possint, nisi carbones immediate accedant et misceantur, ac demum subministrato aperto igne fundantur. Utrum hac ratione, quae nonnullorum est sententia, quippiam istius, quod in carbonibus latet, phlogisti, in ipsam metallicam mixtionem simul transeat, et id, quod igne vel additione aliarum rerum in calcinatione absumtum est, restituat, — an potius tantum hoc modo separetur illud, quod eorum fluxilitatem impedit, res non tam clara atque evidens est, quin accuratiorem adhuc mereatur inquisitionem. — Nos rem ita explicavimus: inhaerescit mineris metallicis sulphuris acidum, quia per leniorem praecedentem calcinationem pars oleosa et inflammabilis avolat; metallorum quoque ac mineralium calces ac vitra identidem acido, quod intime poros penetrat et particularum figuram et situm immutat, debentur; hoc acido sale, tanquam causa, sublato, reditus fit in pristinum corpus. Indicantur itaque ea, quae intime penetrant, et quae acidum absorbendi potentia pollent, quo spectant maxime carbones, qui in flammam redacti, corporibus reducendis non modo immediate ignem subministrant, sed et simul oleoso et rarefactivo alcalino volatili suo principio intimos poros, ubi acidum occultum est, ingrediuntur, illud absorbent, et sic metallum restituunt. — Dieſe Anſicht Hoffmann's fand indeß nicht viele Anhänger; abgeſehen von der Unzulänglichkeit ſeiner Beweisführung, daß in den Kalken eine ſolche Säure enthalten ſei, ſtand ſeine Erklärung der Stahl's weit an Klarheit und auch an Conſequenz nach, ſofern Stahl die Bildung der Säure aus Schwefel und der Kalke aus Metallen als analoge, Hoffmann aber als entgegengeſetzte betrachtete, da nach ihm ſich die Säure aus Schwefel durch Zerlegung des letztern, der Kalk aus Metall durch Verbindung des letztern bilden ſoll.

Boerhave's Anſichten.

Boerhave erkennt in ſeinen Elementis Chemiae (1732) die Stahl'ſche Theorie nicht an; er beginnt die Darſtellung der Lehre von der Ver-

brennung damit, daß er sagt, bei diesem Gegenstande mehr als bei jedem andern müsse man sich vor der Speculation hüten und nur empirisch forschen, und namentlich jede Hypothese meiden. Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi velimus per dubia nosmet incertos dare et praecipites. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht habe zu großen Irrthümern in der Chemie und Physik geführt, und ebenso in der Medicin, wo Aerzte sich mit Fragen, die mit den Untersuchungen über Wärmeerzeugung in Zusammenhang stehen, beschäftigt hätten. — Auch Boerhave nimmt indeß in allen verbrennlichen Körpern einen besondern Bestandtheil an, der sie verbrennlich mache, und glaubt, daß die Verbrennung mit der Abscheidung dieses Bestandtheils verbunden sei, und daß das Zurückbleibende der andere, unverbrennliche Bestandtheil sei. Was in einem Körper verbrennlich ist, nennt er das pabulum ignis, in dem Schwefel oleum. Die Verbrennung des letztern zeigt auch nach Boerhave, daß dieser Körper aus einem sauren und einem brennbaren öligen Beskandtheil zusammengesetzt ist. Sulphuris oleosa, combustibilis pars dum in igne deflagrat, pars salina acidissima, oleo vitrioli simillima nascitur. Allein er scheint nicht die pabula ignis in den verschiedenen verbrennlichen Stoffen als einen einzigen besondern Körper anzusehen, und er spricht sich namentlich gegen die Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus, nach welcher in ihnen Erde (Metallkalk) mit einem verbrennlichen Stoffe gemischt enthalten sei; er führt weitläufig den Beweis, daß aus den Metallen nichts dargestellt werden könne, was den Namen Erde verdiene; in einigen Metallen nimmt er hingegen Schwefel als Bestandtheil an, und in Bezug hierauf stellt er einmal, bei Gelegenheit der Verkalkung des Bleies, Fragen auf, welche an Stahl's Theorie erinnern. Im Allgemeinen betrachtet zwar Boerhave die Kalke als nicht wesentlich, sondern nur der Form nach, von den Metallen verschieden; deßhalb sagt er: Quam mire latere varia forma abscondente queunt metalla, quam facile inde iterum apparere, und fragt dann: an sulphurea quadam parte ablata, vitrescunt (sich verkalken) metalla in igne? Sic vitri stibiati confectio suadet, suadent alia. An, reddito sulphure hoc, metallica forma redit? Multa id docent, in plumbo praecipue. Doch spricht er sich nicht diese Fragen bestimmt bejahend aus, und lehnt ihre Aufstellung offenbar mehr an die alchemistische Ansicht vom Schwefel, als an die Stahl's

Boerhave's Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung.

vom Phlogiſton an, wie denn ſeine Meinung über die Zuſammenſetzung der Metalle ſich überhaupt der der Alchemiſten nähert (vergl. S. 101). Was nach Boerhave bei der Verbrennung vor ſich geht, darauf werde ich weiter unten zurückkommen, wo ich über die verſchiedenen Anſichten, weßhalb Luftzutritt bei der Verbrennung nöthig iſt, zu berichten habe.

Solche Ausſprüche gegen Stahl's Lehre von der Zuſammenſetzung der Metalle und gegen ſeine Phlogiſtontheorie fanden damals keine Anhänger; alle bedeutenderen Chemiker während der erſten drei Viertel des 18. Jahrhunderts erkannten dieſe Theorie als wahr an, und unbeſtreitbar iſt für ſie, daß ſie einen großen Fortſchritt in der Fähigkeit, chemiſche Erſcheinungen unter allgemeineren Geſichtspunkten zu betrachten, in ſich ſchloß, daß ſie die damals am beſten ſtudirten Erſcheinungen ſehr genügend erklärte. Keine Verminderung ihrer Autorität bewirkten die Zweifel, welche ausgezeichnete Gelehrte aus anderen Zweigen der Naturforſchung gegen die Exiſtenz des Phlogiſtons ausſprachen. Der bedeutendſte unter dieſen iſt Buffon, welcher in dem zweiten Supplementbande zu ſeiner Histoire naturelle (1774) geradezu erklärte, das Phlogiſton exiſtire mehr in den Syſtemen der Chemiker, als in der Natur, es ſei keine einfache Subſtanz, ſondern eine Verbindung von Luft und Feuer, und die Begriffe, welche man über dieſes, ohne genügenden Grund angenommene, Princip aufſtelle, ſeien dunkel und unvollſtändig. Macquer, welcher damals in Frankreich der bedeutendſte Repräſentant der phlogiſtiſchen Theorie war, ließ dieſe Schmähung nicht ungeſtraft; Buffon iſt gemeint, wenn Macquer in ſeinem Wörterbuche (1778) — da, wo er über die Urſache der Kauſticität handelt, und im Allgemeinen den Grundſatz aufſtellt, die Exiſtenz einer Subſtanz laſſe ſich erweiſen, ohne daß man ſie zu iſoliren und in einer Flaſche eingeſchloſſen vorzuzeigen nöthig habe, und aus der bloßen Nichtdarſtellbarkeit dürfe auf die Nichtexiſtenz keineswegs geſchloſſen werden, — bemerkt, dieſe elende Art, das Daſein einer Subſtanz zu bezweifeln, ſei doch von einem gewiſſen Mann gebraucht worden, welcher ſich in große chemiſche Unterſuchungen mengen wolle, ohne von dieſer Wiſſenſchaft etwas zu verſtehen. Höflicher und ausführlicher antwortet dann Macquer noch an Buffon da, wo er die Lehre vom Phlogiſton ſelbſt auseinanderſetzt, und er ſucht hier die Annahme dieſer Subſtanz durch die ſchon von Stahl gegebenen Gründe zu rechtfertigen.

Buffon's Einwürfe gegen die Phlogiſtontheorie.

In großer Anzahl lagen indeß zu dieser Zeit schon Beobachtungen vor, deren nachmalige Bestätigung, Erweiterung und richtige Deutung plötzlich die Phlogistontheorie stürzte. Diese Beobachtungen gingen darauf, daß die Metalle bei ihrer Calcination schwerer werden, obgleich sie nach der phlogistischen Lehre dabei einen Bestandtheil, das Phlogiston, verlieren sollen; sie lehrten zugleich den Einfluß kennen, welchen die Luft bei der Verkalkung und Verbrennung ausübt. Gehen wir von diesen zahlreichen Beobachtungen zuerst diejenigen durch, welche die Thatsache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung außer Zweifel setzten, aber gar nicht oder unrichtig erklärten, und betrachten wir nachher abgesondert diejenigen, welche mit der Auffindung der richtigen Erklärung in mehr oder weniger nahem Zusammenhange stehen.

Uebergang zu dem Sturze der Phlogistontheorie. — Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

Schon Geber scheint bemerkt zu haben, daß Blei und Zinn bei ihrer Verwandlung in Kalke schwerer werden; er drückt aber seine Wahrnehmung nur undeutlich aus. Er sagt in der Summa perfectionis magisterii von dem Blei, aus ihm lasse sich Silber gewinnen, und zeigt hiermit höchstwahrscheinlich seine Kenntniß an, daß das gewöhnliche Blei bei der Cupellation, welche er vorzugsweise als artificium oder magisterium (Kunst- oder Meisterstück) bezeichnet, etwas Silber giebt. Ex plumbo per nostrum artificium de facili argentum formamus, drückt er sich aus; non conservat proprium pondus in transmutatione, sed mutatur in novum pondus; und von dem Zinn sagt er: pondus acquirit in magisterio. — Später wurde diese Gewichtszunahme wenig beachtet, bei den übrigen Chemikern aus dem Zeitalter der Alchemie finden wir keine Angaben darüber; nur Paul Eck von Sulzbach, dessen Clavis philosophorum, dem Datum der darin näher angegebenen Experimente zufolge, um 1490 ausgearbeitet wurde, spricht hier bestimmt davon, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, und beschreibt seine über diesen Gegenstand an Quecksilber und Quecksilberamalgam, die er verkalkte, angestellten Versuche.

Geber.

Paul Eck.

Um so mehr Beobachtungen liegen aus dem 16. und 17. Jahrhundert über diesen Gegenstand vor. Cardanus nach seiner Schrift: de rerum subtilitate (1553), hatte die Gewichtszunahme bei der Verkalkung des Bleies wahrgenommen, und erklärte sie durch die Entweichung der himmlischen Wärme (der Feuermaterie, vergl. unten über das negative Gewicht des Phlogistons), welche dem reguliniſchen Metalle sein Leben gegeben habe

Cardanus.

Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung. Scaliger.

(vergl. Seite 105). — Scaliger*) hingegen erklärte dieselbe Beobachtung durch die Verzehrung der in dem Metall eingeschlossen gewesenen Lufttheilchen, wodurch der Kalk specifisch schwerer werden müsse, was er mit der Zunahme der absoluten Schwere verwechselte. Diese Erklärung finden wir später bei Kunkel und bei Stahl's Schülern wieder (vergl. unten Kunkel's und Juncker's Ansichten). Viele Beobachtungen über diesen Gegenstand wurden an dem Antimon gemacht; so bemerkte

Hamerus Poppius.

schon Hamerus Poppius, ein deutscher Arzt, in seiner Basilica Antimonii, sive expositio naturae Antimonii (1618), daß das Gewicht desselben bei dem Verkalken mittelst des Brennspiegels eher zu- als abnimmt; licet copiosus fumus multum de antimonio dissipari arguat, tamen antimonii pondus post calcinationem auctum potius quam diminutum deprehenditur. —

Lefevre.

Ausführlicher besprach dieses Verhalten Lefêvre in seinem Traité de chymie (1660), und bestimmte genauer die Gewichtszunahme, welche an dem Antimon in dem Focus eines Brennglases stattfindet, und die er sich als auf der Fixirung von Lichtmaterie beruhend vorstellte.

Tachenius.

— Tachenius stellte (1666) in seinem Hippocrates chemicus fest, daß das Blei, wenn es zu Mennige gebrannt wird, um Ein Zehntel an Gewicht zunimmt, bei der Reduction aber das frühere Gewicht wieder zeigt, und er schrieb diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung einer Säure, welche in der Holzflamme enthalten sei und von dem Bleikalke absorbirt

Duclos.

werde. — Der französische Akademiker Duclos stellte 1667 Versuche über die Zunahme des Gewichts an, welche das metallische Antimon in dem Focus eines Brennspiegels zeigt; er fand den Kalk um Ein Zehntel schwerer als das angewandte Metall, und glaubte diese Erscheinung durch die Annahme erklären zu können, der Kalk verbinde sich mit schwefligen Theilchen, welche in der Luft enthalten seien.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Die eben mitgetheilten Erklärungen blieben ohne wesentlichen Einfluß auf die theoretischen Ansichten, welche man später über das Phänomen der

*) Julius Cäsar Scaliger, ein bekannter Polyhistor des 16. Jahrhunderts, war 1484 zu Riva am Gardasee geboren. Nachdem er in seinen früheren Jahren abwechselnd in Kriegsdiensten gestanden und zwischendurch mit Philosophie und Medicin sich beschäftigt hatte, ließ er sich 1532 zu Agen in Frankreich (Departement des Lot und der Garonne) nieder, wo er 1558 starb. Gegen Cardanus schrieb er seine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate; von seinen Schriften schlägt sonst noch in die Chemie ein seine Doctrina vera Alchymiae atque artis metallicae.

Gewichtszunahme bei der Verkalkung hegte. Um die Mitte des 17ten Jahrhunderts macht sich eine andere Vorstellung dafür geltend, man betrachtet nämlich jene Erscheinung als auf dem Zutritt ponderabler Feuermaterie beruhend. Diese letztere Ansicht zählt so bedeutende Autoritäten zu ihren Anhängern, daß wir bei ihrer Betrachtung etwas weitläufiger verweilen müssen.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Becher, welcher zuerst die phlogistische Vorstellung für die Verkalkung der Metalle gab, daß sie hierbei das allgemeine Princip des Brennbarseins verlieren, ließ sich in dieser seiner Ansicht nicht irre machen durch die ihm wohlbekannte Thatsache, daß die Metalle bei der Verkalkung, wo sie einen solchen Verlust erleiden sollen, doch nicht leichter werden, sondern im Gegentheil an Gewicht zunehmen; er erklärte vielmehr das letztere als eine den Proceß der Verkalkung nur begleitende, dafür nicht wesentliche, Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. In seiner Physica subterranea (1669) fährt er, nachdem er die Verbrennung als eine Zertheilung des verbrennlichen Körpers (Seite 108) betrachtet hat, folgendermaßen fort: Nunc a disjunctione continuitatis ad alterum progrediamur, nempe alterationem gravitatis, quae proxime continuitatem seu quantitatem sequitur. Hanc vero igne alterari certissimum est, nam stannum, licet per se in cineres redigatur, gravius tamen fit, et antimonium, speculo caustico calcinatum, licet multas particulas evaporet, gravius tamen fit. Et capellas, si probe cum injecto metallo ponderes, licet multum metalli videatur evaporare, si tamen eas postea ponderes, invenies notabiliter graviores existere, quam antea in toto cum metallis et omnibus additis erant. Hanc gravitatem igne causatam, Peripatetici non libenter audiunt; qui imaginariis tantum qualitatibus, et nudis vocabulis, ignis potentiam tribuunt, substantiamque esse negant; at si non sit substantia, quomodo corpora reddet graviora? — Clarum ergo erit, metalla igne tractata, sine ulla alia additione, graviora reddi, id est, in gravitate mutari. Hoc vero solo coctionis vocabulo fieri, sine corpusculorum interpositione et interventu, absurdum et durum est. — — Statuendum ergo, ab igne particulas prodire, quae in corpora agunt, et in iis pro subjecti tamen varietate figuntur, unde major gravitas. Und allgemein: Practici, omnia corpora reverberii igne tractata rufescere et graviora reddi, cernunt; merito et coloris et gravitatis causam igneis particulis, subjecto reverberii igne tractato inhaerentibus, adscribent.

Becher.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie. Boyle.

Eine vorzügliche Autorität gewann diese Ansicht an Boyle, welcher sich hauptsächlich in seinen Abhandlungen: Experimenta nova, quibus ostenditur, posse partes ignis et flammae reddi stabiles ponderabilesque und Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae (1673) dafür aussprach. Boyle bezweifelt hier, daß die Verkalkung lediglich als auf der Ausscheidung eines Bestandtheils des Metalls beruhend angesehen werden könne, welchen man mitunter (wie z. B. Geber, Seite 104, Agricola (Seite 105) und Libavius (Seite 106 dieses Theils) als Feuchtigkeit bezeichnet habe, und daß der zurückbleibende Kalk nichts weiter als der erdige Bestandtheil, nur ein Educt, des Metalls sei. Cum enim passim supponatur, drückt sich Boyle aus, in calcinatione magnam partem corporis dispelli, nec nisi terram, cui Chymici jungunt sal fixum, restitare; cumque ipsi Philosophi Mechanici (horum quippe duo vel tres de calcinatione sunt locuti) sentiant, multum dissipari ignis violentia, partes radicales, dum humiditate sua magis radicali et fixa privantur, in particulas siccas fragilesque converti: cum, inquam, haec placita foveantur circa calcinationem, videtur equidem, non rite ea formata esse, nec obtinere universim, quando quidem applicari minimum nequeunt metallis istis, in quae peracta experimenta nostra fuere. Etenim ex eis apparet ullam quantitatem, dignam notatu, humidarum fugaciumque partium in calcinatione fuisse dissipatam, sed id omnino et manifeste admodum apparet, hac operatione metalla plus acquisivisse ponderis, quam deperdidisse; adeo ut praecipuum metalli pondus remaneret integrum, tantum abest ut esset vel elementaris terra, juxta sensum Peripateticum (die Aristotelische elementare Erde), vel compositum terrae et salis fixi, ut Chymici passim de calce plumbi sentiunt. Diese Gewichtsvermehrung könne nur von dem Zutritt der wägbaren Feuermaterie herrühren, meint nun Boyle; unde potest hoc absolutae gravitatis incrementum, in metallis merae flammae expositis a nobis observatum, deduci, nisi ex partibus quibusdam ponderabilibus flammae? Und auf ebenderselben Ursache, meint er in seiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675), beruhe die Bildung des Quecksilberoxyds, des Mercurii praecipitati per se; auch in diese Zusammensetzung gehen nach ihm Theilchen aus dem Feuer, die er hier mit salzartigen vergleicht, ein: I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this praecipitate may not be made per se, but

that some penetrating igneous particles, especially salines, may have associated themselves with the mercurial corpuscles.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Zu gleicher Zeit mit Boyle gab N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) eine ganz übereinstimmende Erklärung für die Gewichtszunahme der Metalle, zunächst des Bleies, bei der Verkalkung. Er sagt: Il arrive un effet dans la calcination du plomb et dans celles de plusieurs autres matières, lequel merite bien, qu'on y fasse quelque reflexion; c'est que quoyque par l'action du feu il se dissipe des parties sulphureuses ou volatiles du plomb, qui le doivent faire diminuer en pesanteur; néanmoins après une longue calcination on trouve qu'au lieu de peser moins qu'il ne faisoit, il pese d'avantage. — Quelques-uns, tachant d'expliquer ce phénomène, disent que tandis que la violence de la flamme ouvre et divise les parties de la chaux du plomb, l'acide des bois ou des autres matières qui brûlent, s'insinue dans les pores de cette chaux; mais cette raison n'aura pas de lieu quand on considerera, que cette augmentation se fait aussi-bien lors qu'on calcine le plomb avec le charbon seul, qu'avec le bois; car le charbon ne contient qu'un sel fixe, qui demeure dans les cendres, et qui ne monte point. — Il vaut donc mieux rapporter cet effet à ce que les pores du plomb sont disposez, en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinuez, ils demeurent liez et aglutine dans les parties pliantes et embarrassantes du métal sans en pouvoir sortir; et ils en augmentent le poids. — Si l'on revivifie (reducirt) cette chaux de plomb par la fusion, les parties se rapprochent et expriment les petits corps ignées qui étaient interceptez; le plomb alors demeure moins pesant, qu'il n'estoit avant qu'on l'eust reduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulphureuses. — Dieſelbe Anſicht entwickelte Lemery noch ausführlicher in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1709; er gab hier an, daß Blei, Zinn, Spießglanz und Queckſilber dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeigen, und ſuchte nochmals zu beweiſen, daß die Urſache nicht in der Durchdringung des Kalkes durch eine Säure aus der Flamme liegen könne, denn auch in ſolchen Gefäßen nehme das Metall bei der Verkalkung an Gewicht zu, welche für die ſtärkſten Säuren undurchdringlich ſeien. Nur die Feuermaterie ſei ſo fein, daß ſie hier hindurchgehen könne, um ſich mit dem Kalke zu vereinigen; zudem trete auch bei der Verkalkung durch Concentration der Sonnenſtrahlen

N. Lemery.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

eine solche Gewichtszunahme ein, wo doch an eine Säure gar nicht zu denken sei.

Becher's, Lemery's und Boyle's Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den meisten Chemikern angenommen; Kunkel sagt von ihr in seinen »chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis« (1677), sie sei die allgemein anerkannte, ohne indeß selbst daran zu glauben (vergl. weiter unten die abweichenden Erklärungen). Eben so äußert sich Homberg in den Memoiren der Pariser Akademie für 1700: Nous avons des exemples incontestables, où la matière du feu s'introduit dans certains corps, y reste long-temps et augmente la pesanteur de ces corps, comme nous voyons dans le regule d'antimoine calciné au miroir ardent; on ne peut pas dire que l'augmentation du poids du regule vienne des sels volatils ou de l'huile du charbon qui se serait introduit dans les interstices du regule, parceque le feu des charbons ne l'a pas touché. On est donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, qui restent dans le corps du regule, et qui le rendent plus pesant, qu'il n'était avant la calcination.

Homberg.

Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei.

Allen diesen Erklärungen liegt die Ansicht zu Grunde, das Feuer sei ein eigenthümlicher, mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Substanz. Diese Ansicht war in dem 16ten Jahrhundert die von vielen Chemikern angenommene; sie leitet sich ab von der Lehre der früheren Philosophen über die vier Elemente, wo auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher ponderablen Stoffen, wie Wasser und Erde, vergleichbar sei. Die Anhänger dieser Lehre hatten nur früher behauptet, das Feuer sei absolut leicht, habe die der Schwere entgegengesetzte Eigenschaft, ein Bestreben, sich von unserm Weltkörper weg zu entfernen. Zu dieser Meinung kehrten die Chemiker des 18ten Jahrhunderts zurück; die des 17ten hingegen legten dem Feuer Schwere in demselben Sinne, wie der Erde, den Metallen ꝛc., bei; sie betrachteten es als einen gegen unsern Weltkörper gravitirenden Stoff. Ausgezeichnete Autoritäten leugneten indeß damals schon, daß das Feuer überhaupt etwas Substanzielles sei, und betrachteten es nur als eine Qualität. Van Helmont bereits hatte sich um 1640 dagegen ausgesprochen, daß das Feuer ein körperliches Element sei (vergl. Theil II, Seite 273); er bereits erklärte, Brennen sei nicht die Ausscheidung einer

Van Helmont.

besondern Feuermaterie, sondern nur der glühende Zustand eines dampfförmigen Körpers, und der Dampf sei eine Art Gas (Flamma est fumus accensus, fumus est corpus Gas). Dieselben Ansichten, wie van Helmont, entwickelte Newton in seinen Opticks (1701); auch nach ihm ist das Feuer nur eine Qualität, keine Substanz. Is not Fire a body heated so hot, as to emit light copiously? fragt Newton. For what else is a red-hot Iron that Fire? and what else is a burning Coal, than red-hot Wood? Und weiter: Is not Flame a Vapour, fume or exhalation, heated red-hot, that is so hot as to flame? For bodies do not flame, without emitting a copious fume and this fume burns in the flame. — Some bodies heated by motion or fermentation, if the heat grow intense fume copiously, and if the heat be great enough, the fumes will shine, and become flame. Metals in fusion do not flame for want of a copious fume, except spelter (Zink), which fumes copiously and thereby flames. All flaming bodies as Oil, Tallow, Wax, Wood, fossil Coals, Pitch, Sulphur, by flaming waste and vanish into burning smoak; which smoak, if the flame be put out, is very thick and visible, and sometimes smells strongly, but in flame loses its smell by burning, and according to the nature of the smoak the flame is of several colours. — Smoak passing through flame cannot grow red-hot, and red-hot smoak can have no other appearance, than that of flame.

Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei.

Newton.

Durch diese Ausspräche wurde der Glaube an eine Ponderabilität der Flamme, an eine substanzielle Feuermaterie erschüttert; wir sehen deshalb mehrere Chemiker um 1700 von den Erklärungen, welche in diesem Glauben gegeben worden waren, abgehen. Aber damit wurde ihnen auch fast jede Möglichkeit, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach damaligen Begriffen genügend zu erklären, genommen. Die Chemiker um 1700 und in den nächstfolgenden Jahren, bis 1770 etwa, welche die Ponderabilität der Feuermaterie nicht anerkennen, lassen sich deßhalb gar nicht auf eine theoretische Deutung jener Gewichtszunahme ein und betrachten sie als ganz unwesentlich, oder sie geben dafür Erklärungen der schlechtesten und ungenügendsten Art.

Schon Kunkel sprach sich gegen die Annahme einer wägbaren Feuermaterie aus, deren Zutritt zu den Metallen die Gewichtszunahme bei der Verkalkung derselben verursache. In seinen chymischen Anmerkungen von

Kunkel's Ansicht.

Kunkel's Ansicht über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

denen Principiis chymicis (1677) berührt er auch die Frage, weßhalb diese Erscheinung eintrete. »Wie kommt es,« fragt er, »wenn ich einen Regulum Antimonii calcinire, so lange bis er nicht mehr raucht, daß er nach der Calcination immer schwerer wird, öfters auf ein Pfund wohl sechs scrupel, ja wohl eine Unz? Da doch so viel weggeraucht, welches man klärlich siehet, daß wenn alles dieses, was wegraucht, könnte gefangen werden, man mehr als drei Unzen an Gewicht herausbringen würde?« Er beschreibt nun die Anstellung des Versuches und fährt fort: »Da fragt sich's nun: wo kommt das Gewicht her? Hierauf wird insgemein geantwortet: Die particulae igneae haben sich darein insinuirt.« Ebenso wolle man durch die Calcination des Antimons im Focus eines Brennspiegels beweisen, die Sonne strahle ponderable Materie aus. Er aber erklärt die Sache anders. Poröse Körper seien immer leicht, dichte Körper aber würden von der Luft gedrückt, welche den durch sie eingenommenen Raum zu erfüllen strebe, und daher komme die Schwere dieser dichten Körper. Mit welcher Kraft die Luft strebe, den Raum, den ein solcher Körper einnehme, zu erfüllen, das heiße, wie die Luft einen solchen Körper schwer mache, könne man sehen, wenn man ein Stück Gold oder Silber in der Luft und im Wasser wiege, wo dasselbe leichter erscheine, wenn es der Einwirkung der Luft entzogen sei. Die ponderable Feuermaterie könne nicht die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung sein, sonst müßten Capellen, welche man leer dem Feuer aussetze, gerade so an Gewicht zunehmen, wie solche, auf welchen man Blei abtreibe. Das sei aber nicht der Fall, und daraus sehe man, daß die Gewichtszunahme davon herrühre, daß das Blei die Poren der Capelle, welche bisher voll Luft gewesen seien, ausfülle, und die Capelle somit dichter, d. h. schwerer mache. — Diese Verwechselung der Begriffe zwischen dichteren oder specifisch schwereren und absolut schwereren Körpern, welcher wir schon bei Scaliger (Seite 120) begegneten, kommt auch später noch öfters vor (vergl. unten Juncker's Ansicht).

Stahl's Ansicht.

Stahl sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus; die Gewichtsverhältnisse ganz vernachlässigend, legt er dem Umstande keine Wichtigkeit bei, daß die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, doch schwerer werden, ebensowenig wie der vermeintlichen Beobachtung, daß man bei der Reduction eines Metallkalkes nie die Quantität Metall wiedererhalte, welche zur Verfertigung des erstern angewandt worden war, sondern immer weniger. Bei der Verkalkung des Bleies, lehrt er, geht das

Phlogiſton weg, quamvis lithargirium, minium, cineres plumbi, sub ipsa sui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta quantitas plumbi exhibuerat, wie er ſich in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ausdrückt. Bei der Reduction tritt das Phlogiſton wieder an den Bleikalk; nihilosecius in reductione perit non solum illa portio quasi supernumeraria (um welche das Gewicht bei der Verkalkung zugenommen hatte), sed interit notabile pondus de tota, quoque prima assumta quantitate. Wahrſcheinlich trug Stahl Bedenken, Becher's, Boyle's und Lemery's Erklärung durch Annahme einer Fixirung wägbarer Feuermaterie beizutreten, weil er einſah, daß dieſer Zutritt von Feuer mit ſeiner Hypotheſe von Ausſcheidung des Phlogiſtons in Geſtalt von Feuer ſich nicht vereinigen läßt. Bei ſeinen Schülern ſehen wir bald dieſe Erklärung offen beſtritten. Stahl's Anſicht.

Noch andere Chemiker jener Zeit wichen von Becher's, Boyle's und Lemery's Anſicht über die Urſache der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung ab, und näherten ſich dafür der ſchon von Tachenius gegebenen, von den Späteren aber wieder verworfenen, Erklärung. So z. B. enthalten die Acta et tentamina chymica, in laboratorio Holmiensi peracta von Urban Hiärne (1712) Beobachtungen, welche das Statthaben jener Erſcheinung vollkommen beſtätigen; dieſe ſelbſt erklärt Hiärne, wie Tachenius es gethan hatte, durch die Annahme, aus den Kohlen oder dem Holze trete ein acidum pingue et sulphureum an die Kalke und vermehre ihr Gewicht; doch geſtand er zu, daß ſich die Gewichtszunahme von Kalken, welche durch Brenngläſer bereitet ſeien, ſo nicht erklären laſſe. — Ebenſo leitete Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Gewichtszunahme, welche das Blei zeigt, wenn es zu Mennige gebrannt wird, von dem Zutritt eines Stoffes ab, den er, wie früher Duclos (Seite 120), unbeſtimmt als Schwefel bezeichnete. — Am nachdrücklichſten aber erklärte ſich Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) dagegen, dieſe Erſcheinung als auf einer Abſorption ponderabler Feuermaterie beruhend zu betrachten; er bewies die Unrichtigkeit dieſer Anſicht dadurch, daß er große Maſſen von Metall kalt und glühend wog und keine Veränderung ihres Gewichts dabei wahrnehmen konnte; er ſchloß hieraus, die Feuermaterie, die in dem glühenden Metall ſich doch in großer Menge angehäuft befinde, ſei gewichtslos. Was die Verſuche angeht, wo bei der Verkalkung eine Gewichtszunahme beobachtet wurde, ſo meint Boerhave, dies könne

Hiärne's Anſichten.

Hales' Anſichten.

Boerhave's Anſichten.

Boerhave's Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

wohl davon kommen, daß aus dem eisernen Löffel oder dem irdenen Gefäße, worin das Metall calcinirt worden, ponderable Theilchen dem Kalke zugetreten seien. Was aber hier eigentlich dem Metalle oder dem Metallkalke seiner Ansicht nach beigemischt werde, sagt er nicht, ebensowenig als wo er später davon spricht, das Feuer wirke nicht nur zerlegend, sondern bewirke auch manchmal Verbindungen: Ignis non est sincerum dissolvens, quod modo educat de rebus illud, quod in iis antea praeexisterat; plurima enim admiscet illo ipso tempore, quo separat alia; quid enim apparet evidentius, quam haec rei conditio? dum antimonium, ope ignis coelestis ustulatum, ingentem quidem inde fumorum copiam expellit, interea tamen simul tam magna copia admiscet, affigitque, huic calci alia corpuscula, ut moles tantum queat increscere. Si plumbum eodem artificio in minium mutatur, et hic quoque noxius vapor copia incredibili assurgit, calcem tamen factam majori pondere auget notabiliter. Hier ist also ausgesprochen, daß sich dem Kalke etwas in dem Feuer zumischt, aber nicht, was. Anderswo äußert er sich indeß, daß bei der Verkalkung manchmal wohl salzige Theilchen aus der Luft an das Metall treten können (vergleiche unten bei den Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Verkalkung).

Wie Stahl Bedenken getragen hatte, sich für Boyle's Annahme einer wägbaren Feuermaterie zu erklären, so finden wir auch bei des Erstern Schülern diese Annahme bestritten, nur mit dem Unterschiede, daß Stahl die Gewichtszunahme bei der Verkalkung gar nicht zu erklären versucht, während seine Schüler die gröbsten Unrichtigkeiten zu Tage bringen, um eine Erklärung ohne Zuziehung jener Annahme zu erkünsteln. Weitläufig handelt z. B. diesen Gegenstand Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730) ab, und giebt die Erklärung der räthselhaften Erscheinung in der Weise, daß er, wie schon einige Chemiker vor ihm (Scaliger z. B., vergl. Seite 120, und Kunckel, Seite 126), das absolute Gewicht mit dem specifischen verwechselt. Die Schwere der Feuermaterie leugnet Juncker auf die Versuche mit kaltem und glühendem Eisen hin, weil sich hier bei Anhäufung der Feuermaterie keine Gewichtszunahme zeige; daß eine solche bei der Verkalkung sich zeige, schreibt er auf Rechnung einer Condensation der erdigen Theile des Kalkes, welche durch die Einwirkung des Feuers vor sich gehe. Denn um so viel das Metall bei der Calcination an Gewicht zunehme, um so viel nehme es dabei an Volum ab. Wenn man regulini-

Juncker's Ansichten.

sches Antimon pulvere und ein bestimmtes Volum davon abmesse und dann calcinire, so zeige der Kalk nachher ein kleineres Volum und sei deßhalb schwerer; bei der Reduction nehme das Volum wieder zu und die Gewichtszunahme verschwinde wieder; diese letztere beruhe also nur auf einer Verminderung des erfüllten Raumes, ebenso wie Ziegel nach dem Brennen größeres Gewicht und kleinere Dimensionen haben, als vor dem Brennen, und bekannt sei es auch, daß voluminöse Substanzen, wie Wolle und Flaumfedern, um so mehr wiegen, auf einen je kleineren Raum sie zusammengepreßt seien. Junker's Ansichten.

Ueber die Aufstellung so grundfalscher Ansichten muß man sich um so mehr wundern, da Boyle schon siebzig Jahre früher, wie wir gleich berichten werden, auf das Deutlichste gezeigt hatte, daß bei der Verkalkung die absolute Schwere zwar zu-, die specifische aber abnimmt. Aus allen widersprechenden Meinungen, die wir in dem Vorhergehenden zusammengestellt haben, und welche wir später, zur Zeit des Kampfes der phlogistischen Theorie mit einer ihr entgegengesetzten Ansicht, sich noch vermehren sehen, ergiebt sich deutlich, welche Schwierigkeit die Erklärung der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung für die Chemiker des 17ten und 18ten Jahrhunderts in sich schloß. Um die Mitte des 18ten Jahrhunderts erklärte man sich diese Erscheinung entweder nach einer der hier aufgezählten falschen Ansichten, wie denn der Pater Beraud in seiner von der Akademie zu Bordeaux mit einem Preise gekrönten Dissertation sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières acquierent dans la calcination (1748) meinte, diese Gewichtszunahme komme von dem Zutreten gewisser fremdartiger Theilchen, welche der Luft (ohne einen wesentlichen Bestandtheil derselben auszumachen) beigemengt seien; oder man erklärte sie mit der Annahme eines negativen Gewichts des Phlogistons, worüber wir unten weitläufiger handeln werden. So weit kam es damit, daß Tillet, als er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1763 die Gewichtsvermehrung des Bleies bei der Verwandlung in Glätte nochmals constatirt hatte, eine Erklärung dafür nur zu versuchen außer Stande war, und sich mit der Bemerkung begnügte, die Thatsache sei ein sujet d'une recherche curieuse, s'il est possible de saisir un point de Physique aussi délicat. In dem allgemeinen Bericht über die Arbeiten der Akademie, welcher den Memoiren vorangeht, wird aber die Schwierigkeit der Erklärung noch ausdrücklicher hervorgehoben; nachdem daran erinnert worden ist, die Gewichts- Tillet's Ansichten.

zunahme könne nicht von den Gefäßen u. ſ. w. herrühren, heißt es dann: L'augmentation de poids tombe donc uniquement sur la litharge; et c'est un vrai paradoxe chymique, que l'experience met cependant hors de doute. Mais s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante; il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps, qu'on peut attendre la solution de cette difficulté.

Ueber den Luftzutritt bei der Verbrennung und Verkalkung.

Und doch lagen ſeit längerer Zeit zahlreiche Beobachtungen vor, welche auf die richtige Erklärung dieſer Erſcheinung, welche auf eine richtigere Theorie der Verkalkung und der Verbrennung überhaupt nothwendig hätten hinführen müſſen, wenn nicht die meiſten und bedeutendſten Chemiker bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts von der ſeit lange herrſchenden Anſicht befangen geweſen wären, die Verbrennung ſei eine Zerſtörung, ein Körper verbrenne indem er ſich auf eine gewiſſe Art zerlege, in der Verbrennung und der ihr analogen Verkalkung habe eine Analyſe ſtatt. Für unmöglich galt damals, daß die Verbrennung ein ſynthetiſcher Proceß ſein könne, daß in ihr aus dem verbrennlichen Körper ſich nichts ausſcheide, ſondern daß mit ihm im Gegentheil ſich etwas verbinde; daß die Verbrennung gerade in der Bildung einer Verbindung beſtehe. Dieſes Vorurtheil der Chemiker, erzeugt durch die Anſicht früherer Philoſophen, daß Verbrennung eine Ausſcheidung der elementaren Feuermaterie ſei, ließ alle Beobachtungen unbeachtet bleiben oder falſch deuten, welche darauf hinwieſen, in der Verbrennung gehe eine Verbindung vor ſich, und zwar eine Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem ihrer Beſtandtheile; obgleich viele Thatſachen über die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung ſeit langer Zeit conſtatirt waren.

Die Abhängigkeit des Brennens von der Luft, die Verſtärkung des Feuers durch Zuführung von Luft, iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt.

Frühere Anſichten.

Von den früheren Meinungen, welche man ſich über die Wirkung der Luft bei der Verbrennung und der Verkalkung bildete, wollen wir hier nur einige anführen, die in Bezug auf eigentliche chemiſche Thatſachen geäußert wurden. Geber ſchreibt vor, die Verkalkung des Queckſilbers in einem offenen Gefäße vorzunehmen, damit die Feuchtigkeit des Metalls entweichen könne (Seite 104), und ebenſo glaubt Albertus Magnus, der Zuſatz von Glas zu einem Metalle verhindere die Verkalkung, indem

es das Entweichen eines Dunstes aus dem Metalle abhalte (Seite 104 f.). Früh. Ansichten. Hier ist also schon die Ansicht ausgesprochen, daß sich die Luft bei der Verbrennung und Verkalkung passiv verhalte, daß sie nur zur Aufnahme eines Stoffes diene, welcher aus dem verbrennlichen Körper bei der Verbrennung entweiche.

Diese Ansicht erhielt sich lange, bis in das 18. Jahrhundert, obgleich schon in dem 17. verschiedene richtigere Erklärungen und ausgezeichnete Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung veröffentlicht wurden. Rey, Hooke und Mayow gaben die ersteren, Boyle zog aus geschickter angestellten Versuchen weniger richtige Folgerungen.

Rey*) wurde zur Untersuchung dieses Gegenstandes durch eine An- Rey's Ansichten über die Verkalkung frage eines gewissen Brun, Apothekers zu Bergerac, veranlaßt. Dieser theilte dem Erstern mit, er habe bei einer sechsstündigen Calcination von 2 Pfund 12 Loth des feinsten englischen Zinns eine Gewichtszunahme von 14 Loth gefunden, bei der gleichen Behandlung von 6 Pfund Blei aber habe dieses um 12 Loth an Gewicht abgenommen; welche Erscheinungen den ihm bekannten Gelehrten unerklärlich seien. Rey beantwortete diese Anfrage in seinen Essays sur la recherche de la cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine (1630). Dieses Buch ist in 28 Abschnitte getheilt, von welchen die ersten 15 Theoreme behandeln, deren Feststellung nöthig ist, um das vorgelegte Problem zu lösen; dieses letztere geschieht in dem 16., welcher Folgerungen aus den 15 vorhergehenden enthält; in den 12 letzten widerlegt Rey die seiner Ansicht entgegengesetzten Meinungen. In dem 1. Abschnitt zeigt er, daß alles Materielle unter dem Himmel Schwere habe; in dem 2., daß es in der Natur überhaupt nichts absolut Leichtes gebe; in dem 3., daß somit eine natürliche Bewegung von der Erde weg nicht zu denken sei. In dem 5. Abschnitt spricht er davon, daß auch Luft und Feuer schwer seien (vergl. den

*) Jean Rey war gegen das Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues (Departement der Dordogne) geboren. Er war Arzt, beschäftigte sich aber auch vorzüglich viel mit physikalischen und chemischen Studien, denen er nur in den letzten Jahren seines Lebens durch häusliche Unfälle und die Verfolgung eines Criminalprocesses entzogen wurde. Er starb 1645; von seinen Essays, welche im Ganzen nur wenig bekannt wurden, veranstaltete 1777 Gobet einen neuen Abdruck.

Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Abschnitt über Gase in diesem Theil); in dem 6., daß die Schwere so fest mit allen Körpern vereinigt sei, daß diese auch noch ihr ursprüngliches Gewicht behalten, wenn sie mit einander in Verbindung treten. Der 7. Abschnitt handelt von der Verwandlung des Wassers in Luft (Dampf); der 8. lehrt, daß kein Körper absolut schwer ist, sondern immer nur in Bezug auf einen andern, zu welchem er hingezogen wird. Im 9. Abschnitt bespricht er, daß die Luft schwerer werden kann durch Zutritt einer Materie, welche schwerer ist, als sie selbst; im 10. und 11., daß dies auch geschehen kann durch Compression oder durch Abscheidung der minder schweren Theile der Luft; der 12., 13. und 14. Abschnitt handeln von der Wirkung des Feuers auf die Körper und namentlich auf das Wasser und die Luft; in dem 15. zeigt Rey, wie die Luft an Gewicht abnehmen kann. In dem 16. Abschnitt beantwortet er dann die Frage, warum Blei und Zinn beim Verkalken an Gewicht zunehmen: A cette demande doncques, appuyé sur les fondements jà posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhesif par la vehemente et longuement continue chaleur du fourneau, lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menus parties. Rey leitet also die Gewichtszunahme von dem Zutritte der Luft an den Metallkalk ab, nicht an das Metall selbst; er erkennt nicht, daß der Metallkalk nichts Anderes als eine Verbindung von Metall mit Luft ist. Seinem eigenen Gleichniß zufolge, macht die Luft den Kalk schwerer, wie Sand an Gewicht zunimmt, wenn sich Wasser daran hängt. Wie er in dem 17. Abschnitt seines Buches zeigt, kann nicht das Lebloswerden oder Sterben der Metalle, was Cardan (Seite 119) geglaubt hatte, die Ursache der Gewichtszunahme sein; auch nicht die Ausscheidung der Lufttheilchen, was Scaliger (Seite 120), und nicht eine Art Ruß, was Cäsalpinus angenommen hatte, wie er im 18. und 19. Abschnitt darthut. Im 20. bis 24. Abschnitt legt er dar, daß die Gewichtszunahme nicht von dem Gefäße, nicht von Kohlendämpfen, nicht von einem flüchtigen Salze der Kohlen, nicht von einem flüchtigen mercurialischen Salze, nicht von der Absorption von Feuchtigkeit herrühren könne; alle diese Meinungen, zeigt er im 25. Abschnitt, werden durch den einfachen Versuch, daß Antimon, mit einem Brennglase calcinirt, gleichfalls Gewichtsvermehrung zeigt, widerlegt. Weßhalb das Zinn bei der Verkalkung nicht in's Unendliche an Gewicht

zunehme, beſpricht er im 26. Abſchnitt, und erklärt dies dadurch, daß der Kalk einer Sättigung mit Luft fähig ſei. L'air espaissi s'attache à la chaux, et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir; vous perdriez vostre peine. Nachdem er nun noch im 27. Abſchnitt erörtert hat, warum andere (nicht metalliſche) Kalke und Aſche nicht an Gewicht zunehmen, fragt er ſich im 28., in Bezug auf Brun's Beobachtung (Seite 131), ob das Blei gleichfalls dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeige. Er bejaht dieſe Frage, auf vielfache Erfahrungen geſtützt, und vermuthet, in Brun's Verſuche mit entgegengeſetztem Erfolge möge das angewandte Blei unrein geweſen ſein. Rey's Anſichten über die Verkalkung.

Ich habe über dieſes Werk von Rey hier vollſtändigere Angaben mitgetheilt, weil es ein Muſter ausgezeichneter Unterſuchung aus der damaligen Zeit iſt, und die erſte Annäherung zur beſſern Erklärung einer Erſcheinung, deren richtiges Verſtändniß ſpäter auf das ganze Syſtem der Chemie reformirend einwirkte.

Rey hatte den Einfluß der Luft ausſchließlich auf die Verkalkung in Erwägung gezogen; bald nach ihm gab Hooke*) eine Erklärung für die Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung überhaupt. In ſeiner Micrographia (1665) theilte er die Grundzüge einer Verbrennungstheorie mit, welche indeß ſo allgemein gehalten iſt, daß man daraus weder die Richtigkeit ſeiner Kenntniſſe, was die wichtigſten Einzelnheiten angeht, noch die Verſuche, auf welche hin er ſich ſeine Anſichten gebildet haben mag, mit Sicherheit beurtheilen kann. Nach Hooke befindet ſich in der Luft eine gewiſſe Subſtanz, welche mit der im Salpeter fixirten ähnlich, wo nicht identiſch, iſt. Dieſe Subſtanz hat die Eigenſchaft, alle verbrennlichen Körper aufzulöſen, aber nur, wenn ihre Temperatur hinlänglich erhöht iſt. Dieſe Auflöſung geht alsdann mit ſolcher Geſchwindigkeit vor ſich, daß Feuer entſteht, welches ſeiner Meinung nach eine bloße Bewegungserſcheinung iſt. Das Product der Auflöſung kann luftförmig oder Hooke's Anſichten.

*) Robert Hooke war 1635 auf der Inſel Wight geboren. Er bezog 1653 die Univerſität Oxford, und wurde hier mit Boyle bekannt, welchem er bei ſeinen chemiſchen Unterſuchungen behülflich war. 1662 wurde er Mitglied der Royal Society, und 1667 Secretär dieſer Geſellſchaft. Er ſtarb 1702.

Hooke's Ansichten. flüssig oder fest sein. In dem Salpeter ist jenes Lösungsmittel stark fixirt, so daß in einem gewissen Raume dieses Körpers ungleich mehr davon enthalten ist, als in einem gleichen Raume Luft. Die Verbrennung hört in einem geschlossenen Raume bald auf, sobald nämlich die hierin enthaltene Menge von Lösungsmittel mit verbrennlichem Stoffe gesättigt ist; die Verbrennung aber dauert fort und kann lebhafter gemacht werden bei freiem Zutritt oder vermehrter Zuführung von Luft, d. h. von neuem Lösungsmittel. Hooke versprach, diese Theorie bald weitläufiger zu entwickeln, was indeß nicht geschehen ist. Seine Andeutungen scheinen weniger eine richtige Vorstellung davon, wie die Luft bei der Verbrennung wirkt, einzuschließen, als einer späteren, namentlich in Stahl's Schule eifrig vertretenen, Ansicht vorzugreifen, nach welcher die Luft bei der Verbrennung sich nur passiv verhält, nur zur Aufnahme (nach Hooke zur Auflösung) des Brennbaren dient.

Mayow's Ansichten. Hooke's Ansichten finden sich erweitert bei Mayow*) wieder. Dieser bezeichnet in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669) das Auflösungsmittel, welches Hooke in der Luft und in dem Salpeter annahm und als das die Verbrennung wesentlich Bedingende ansah, als spiritus nitro-aëreus, an das zweifache Vorkommen desselben, in der Luft und in dem Salpeter, erinnernd (vergl. die Ansichten über die Atmosphäre in diesem Theile). Er nahm an, jede Verbrennung sei durch den Zutritt dieses spiritus bedingt; das Erlöschen der Flamme im geschlossenen Raum finde nicht deßhalb statt, weil die vorhandene Luft mit Dämpfen aus dem brennenden Körper übersättigt werde, sondern es trete ein, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aëreus absorbirt sei. Daß ein Körper brenne, dazu gehöre nicht nur, daß er brennbare Theile (Mayow bezeichnete diese noch als particulas sulphureas) enthalte, sondern auch, daß diese bei ihrem Austreten den spiri-

*) John Mayow war 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren. Er studirte anfänglich die Rechte, später die Arzneiwissenschaft zu Oxford, und ließ sich als praktischer Arzt in Bath nieder, wo er 1679 starb. Von ihm erschienen 1668 Tractatus duo, de respiratione prior, alter de rhachitide, und 1669 Tractatus quinque medico-physici, 1) de sale nitro et spiritu nitri aëreo, 2) de respiratione, 3) de respiratione fetus in utero et ovo, 4) de motu musculari et spiritibus animalibus, 5) de rhachitide. Gesammelt wurden seine Schriften 1681 als opera omnia medico-physica. (Eine deutsche Uebersetzung durch J. Köllner erschien 1799.)

tus nitro-aëreus vorfinden: ad materiae cujusque sulphureae accen- Mayow's Anſichten.
sionem requiritur, ut particulae igneo-aëreae ab aëre aut a nitro, ei prius admixto, suppeditentur. Die Feuererſcheinung beruht darauf, daß die particulae nitro-aëreae bei dem Verbrennen, wo ſie gebunden werden, in eine heftige Bewegung gerathen: ut particulae nitro-aëreae formam ignis induant, necessarium esse videtur, ut istae cum sale fixo, aut re aliqua alia strictius combinentur; quo eaedem violenter et cum impetu elastico a conjuge sua abruptae, in motum velocissimum concitentur. Die Verbrennung beruht in der Wechſelwirkung der ſchwefligen Partikeln des verbrennlichen Körpers auf die ſalpetrigen Partikeln der Luft (doch ſcheinen ihm in dem Feuer, welches durch einen Brennſpiegel erzeugt werden kann, die ſchwefligen Theilchen zu fehlen): Ignis nihil aliud est, quam particularum nitro-aërearum, sulphurearumque, mutuo se commoventium, fermentatio maxime impetuosa. Auch die Verkalkung betrachtet Mayow als eine Wirkung des spiritus nitro-aëreus, und hier ſpricht er ganz beſtimmt aus, daß der Verkalkungsproceß in einer Verbindung dieſes spiritus mit dem Metalle beruhe; auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung ſchreibt er dieſer Verbindung zu (richtiger als Rey, welcher ſie auf Rechnung einer Abſorption der Luft durch den, ſchon gebildeten, Kalk ſchrieb): Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur, uti experientia compertum est; quippe vix concipi potest, unde augmentum illud antimonii nisi a particulis nitro-aëreis igneisque ei inter calcinandum infixis procedat.

Eine ganz ähnliche Theorie ſtellte 1671 Willis auf, zunächſt zur Willis' Anſichten.
Erklärung der thieriſchen Wärme aus dem Athmungsproceß (vergl. den Abſchnitt über die Erkenntniß der atmoſphäriſchen Luft in dieſem Theile), aber ſo gedrängt, daß ſeine Worte hier wohl eine Stelle verdienen. In ſeiner Exercitatio de sanguinis incalescentia sive accensione ſagt er: Ut flamma accendatur maneatque accensa, libero, et indiscontinuo aëris accessu opus est; idque non solum, ut effluvia vaporosa, flammae suffocationem minantia, foras convehantur et perpetim decedant, attamen longe potius, ut pabulum nitrosum, propter cujusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditetur: Enimvero omnis ignis sublunaris, ac potissimum flamma, omnino conflatur a particulis sulphureis, e corpore combustibili confertim erum-

Willis' Ansichten. pentibus, atque nitrosis, quae ubique in aëre scatent, iis in occursum datis. Hier ist also eine Art gemischter Theorie, ähnlich wie sie später bei dem Streite zwischen der phlogistischen und der antiphlogistischen Theorie aufgestellt wurde; Willis schreibt die Verbrennung theilweise auf Rechnung des Austretens eines brennbaren Princips aus dem verbrennlichen Körper, theilweise auf Rechnung einer activen Mitwirkung eines Bestandtheils der Atmosphäre. Daß darin salpetrige Theilchen seien, beweißt er wie Mayow.

Boyle's Versuche. Diese richtigeren Erklärungen machten damals keinen Eindruck auf die Chemiker, zum Theil deßwegen, weil aus Versuchen, die mit jenen Erklärungsweisen im engsten Zusammenhange standen, die bedeutendsten Autoritäten ganz andere Folgerungen zogen. So hatte namentlich Boyle Beobachtungen angestellt, welche den Einfluß der Luft auf die Verbrennung und Verkalkung klar darlegten, allein seine vorgefaßte Ansicht über ponderable Feuermaterie ließ ihn das Wichtigste seiner Resultate geradezu verkennen. Die Abhandlungen Boyle's, welche hierauf Bezug haben, wurden schon oben (Seite 122) angeführt. In seinen Versuchen zeigte sich, daß Luft während der Verkalkung absorbirt wird, allein Boyle dachte nicht daran, das Gewicht dieser verschwundenen Luft als die Ursache der Gewichtsvermehrung, die bei der Verkalkung eintritt, anzusehen. Er stellte verschiedene Experimente an, wo er Zinn und Blei über Spirituslampen verkalkte; in einem derselben füllte er eine Unze Blei in eine Retorte, deren Hals er luftdicht verschloß, und erhitzte längere Zeit über der Spirituslampe; eventus hic erat, quod, postquam metallum illud in flamma detentum fuerat per bihorium, sigillato retortae apice fracto, aër externus cum strepitu in eam irruit (indicio sane, vas omnino fuisse integrum), nosque insignem quantitatem plumbi invenimus; septem quippe fuerunt scrupula et amplius in calcem subcaesiam versa, quae una cum metalli residuo iterum appensa cum essent, deprehensum a nobis fuit, lucrum granorum sex hac operatione factum fuisse. Allein Boyle sah in diesem Einströmen von Luft nur den Beweis, daß die Retorte luftdicht verschlossen war, daß die Gewichtszunahme also nur von dem Zutritte der Feuermaterie verursacht sein könne; dasselbe Experiment, welches er anstellte, gab hundert Jahre später die Grundlage einer neuen Theorie der Verkalkung ab, nachdem Lavoisier hinzugefügt hatte, das Gewicht der Retorte mit dem Blei vor dem

Verkalken, nach dem Verkalken vor dem Oeffnen der Retorte und nach demſelben zu beſtimmen, was Boyle verſäumt hatte, und dieſe Verſäumniß allein konnte ihn auf ſeiner falſchen Anſicht beſtehen laſſen. Boyle erkannte nicht, wie die Luft bei der Verbrennung eigentlich wirkt; obgleich er wohl wußte, daß ohne Zutritt von Luft keine Verbrennung möglich iſt, was er beſonders in ſeinen New experiments touching the relation betwixt flame and air (1672) darthat, wo er zeigte, daß in dem luftleeren Raum keine Verbrennung, ſelbſt des Schwefels nicht, ſtattfindet; obgleich er bemerkt hatte, daß das Blei ſich nur da verkalkt, wo es mit der Luft in Berührung iſt, von welcher er deßhalb glaubte, ſie enthalte einen beſondern, von ihm als ſaliniſch bezeichneten Beſtandtheil, der zur Verkalkung des Bleies weſentlich mitwirke (vergl. atmoſphäriſche Luft). Uebrigens iſt Boyle der Erſte, welcher richtig erkannte, daß die Metallkalke (der ſchweren Metalle) ſpecifiſcher leichter ſind, als die Metalle, aus welchen ſie entſtehen; eine Wahrheit, welche von mehreren ſeiner Vorgänger und Nachfolger außer Acht gelaſſen wurde, indem dieſe dem verkalkten Metalle ein größeres ſpecifiſches Gewicht als dem reguliniſchen zuſchrieben, und die Zunahme des ſpecifiſchen mit der Zunahme des abſoluten Gewichts verwechſelten (vergl. Seite 120, 126 und 128). In Bezug auf das eben beſprochene Experiment über die Verkalkung des Bleies in einer Retorte ſagt Boyle: Adjiciam, me septem illa calcis scrupula examinasse, in aëre et aqua ponderando, ac deprehendisse, ut exspectabam, quod, quamquam gravitas metalli absoluta per flammae particulas firmiter ipsi adhaerentes fuerit adaucta, hoc tamen plumbi et exstinctae flammae aggregatum multum gravitatis suae specificae amiserat. Boyle's Verſuche.

Die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie deuten den Einfluß, welchen die Luft auf die Verbrennung und Verkalkung ausübt, in einer Weiſe, die an die Meinungen der früheſten Alchemiſten erinnert. Der Anſicht ähnlich, welche ſich Geber und Albertus Magnus über den Proceß der Verkalkung und über die Mittel, ſie zu verhindern, gebildet hatten (vergl. Seite 104), iſt die Vorſtellung Becher's über dieſen Gegenſtand; auch nach ihm verhält ſich die Luft bei der Verbrennung paſſiv, ſie nimmt die entweichenden ſchwefligen Theile des verbrennenden Körpers auf, mit ihrer Ausſchließung wird die Bedingung hinweggenommen, unter welcher dieſe Theile ſich ausſcheiden können, und ſo die Verbrennung und Verkalkung verhindert (vergl. Seite 108 f.). — Ebenſo weiß Becher's Anſichten.

Stahl's Ansichten. Stahl, daß in verschlossenen und von Luft befreiten Gefäßen gar keine Verkalkung stattfinden kann; ferrum, regulus antimonii, cuprum, plumbum, ne stannum quidem, in exacte occluso et pleno vase non comburuntur, sagt er in seinem Specimen Becherianum, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« hebt er hervor, daß selbst der Körper, welchen er nahe als reines Phlogiston betrachtet, der Kienruß, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne. Dies beruht nach ihm darauf, daß der Stoff fehlt, an welchen das Phlogiston treten kann, mit dessen Abscheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkalkung verknüpft ist; aber Stahl hebt ausdrücklich hervor, daß die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht, denn ob die erstere überhaupt eine chemische Verbindung eingehen könne, sei nicht ausgemacht. Nachdem Stahl in dem Specimen Becherianum von den Körpern gesprochen hat, welche brennbare Verbindungen bilden können, meint er: aliter sese habet cum aëre, de quo non ita exquisite constat, an revera, sive mixtiones sive compositiones, ingrediatur. Der Zutritt der Luft bei der Verbrennung sei nothwendig, aber der Antheil, welchen sie daran nehme, sei passiver Art, und könne ebensowohl durch Wasserdampf geleistet werden, mittelst dessen sich gleichfalls die Flamme anfachen lasse: ita ad flammam formandam absolute opus est aëre, aut ad minimum, aëris instar, elastice expanso halitu atque flatu aqueo. Verbrennung mit Feuererscheinung ist nach Stahl nur ein besonderer Zustand des sich ausscheidenden Phlogistons, wenn sich die kleinsten Theilchen desselben in einer raschen Bewegung befinden, die von Stahl als ein motus verticillaris bezeichnet wird. Die Luft wirkt also bei der Verkalkung allgemein, indem sie das entweichende Phlogiston aufnimmt, bei eigentlichen Verbrennungen aber, indem durch sie zugleich den kleinsten Theilchen des Phlogistons der motus verticillaris mitgetheilt wird; das drückt Stahl, nach den Fundamentis chemiae dogmaticae et rationalis, auch so aus: Aër excitat motum aetheris seu flammam, und nur in diesem Sinne heißt die Luft bei ihm auch die Seele des Feuers: Aër ignis est anima; hinc, sine aëre nihil potest accendi vel inflammari.

Boerhave's Ansichten. In ähnlicher Weise erklärte Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Unterhaltung der Verbrennung. Auch nach ihm wirkt hier die Luft nur mechanisch; von allen Seiten sich zudrängend, wirke diese auf den brennbaren Körper so ein, daß alle seine

kleinſten Theilchen in heftige Bewegung und ſtarke Reibung kommen müſſen. Boerhave berechnet das Gewicht der Luftſäule, welche auf eine mit verbrennlicher und angezündeter Subſtanz bedeckte Heerdplatte drückt, und ſucht aus dem Flackern des Feuers nachzuweiſen, daß dieſe Luftſäule immer emporgehoben werde und wieder falle, wie ein Hammer auf den Amboß; die hieraus hervorgehende Bewegung und Reibung muß nach ihm ſo lange mit Feuererſcheinung ſtattfinden, bis alles fein Zertheilbare des brennbaren Körpers zerſtört und entfernt iſt. — Den Antheil, welchen die Luft an der Verkalkung der Metalle hat, kennt Boerhave, aber er ſchreibt die Verkalkung der unedlen Metalle an der Luft auf Rechnung gewiſſer ſalziger und ſchwefliger Theile, welche die Metalle angreifen, und an dieſen Theilen ſei die Luft in verſchiedenen Ländern verſchieden reich, einen Ueberfluß daran enthalte ſie auf den Bermudiſchen Inſeln. Salibus et sulphuribus scatet aër. Nonne plumbum, cuprum, ferrum, ab aëris contactu motuque, assidue et cito, vertuntur in flores, calcem, scobem? hinc in ferruginem, aeruginem, cerussam abeunt? — — In America aër adeo efficax est rodendo, ut tegulas aedium, lapidea corpora, metalla fere omnia consumat; ut Britanni de aëre Bermudensi uno ore testantur.

Boerhave's Anſichten.

So blieb die richtige Erklärung, in welcher Weiſe die Luft an der Verbrennung und Verkalkung Antheil nimmt, verkannt; in falſchen Anſichten erſchöpfte man ſich, und wenn je einmal ein Chemiker eine richtigere Auslegung des Vorganges andeutete, ſo blieb ſeine Meinung unbeachtet. Wo nicht geradezu falſche Erklärungen über dieſen Gegenſtand gegeben ſind, da beſchränken ſich die Schriftſteller bis zu dem letzten Viertel des 18. Jahrhunderts auf die einfache Angabe der Thatſache, daß Luftzutritt zur Verbrennung nothwendig iſt. Die Wirkung der Lufttheilchen auf die brennbaren Beſtandtheile eines verbrennlichen Körpers iſt es z. B. nach Hales, in ſeinen Vegetable Staticks (1727), was das Feuer hervorbringt, ohne daß indeß das Wie? angegeben wäre: The action and the reaction of the aereal and sulphureous (phlogiſtiſchen) particles is, in many fermenting mixtures, so great, as to excite a burning heat, and in others a sudden flame; and it is, we see, by the like action and reaction of the same principles, in fuel and the ambiant air, that common culinary fires are produced and maintained.

Hales' Anſichten.

Es ſtimmten alſo die Chemiker in Bezug auf die Conſtitution der

Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung.

Metalle und auf die Verkalkung, was zugleich die Theorie der Verbrennung überhaupt in sich einschloß, seit 800 etwa darin überein, daß die Verkalkung der Metalle auf einer Austreibung gewisser Theile beruhe, welche im Anfang bald als schweflige, bald als feuchte bezeichnet werden, bis Stahl die Verkalkung als die Austreibung des Phlogistons hinstellte, und das reguliniſche Metall als eine Verbindung von Metallkalk und Phlogiston ansehen ließ. Fast allgemein anerkannt wurde sodann nach Stahl, die Luft wirke nur in der Art, daß sie zur Aufnahme des Phlogistons diene, welches, ohne einen solchen es aufnehmenden Körper vorzufinden, nicht aus der verbrennlichen Substanz austreten könne, und nebenbei bringe die Luft noch die feine Zertheilung des Phlogistons und sein Erscheinen im glühenden Zustande hervor. Unbeachtet blieben die Beobachtungen, welche noch eine andere Wirkung der Luft bei der Verkalkung anzudeuten schienen, wie z. B. die Wahrnehmung, welche Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) mittheilte, daß Blei, welches zu Mennige verkalkt ist, bei starker Hitze eine große Menge Luft entweichen läßt; lediglich nach der Annahme, daß nur soviel Metall sich verkalken kann, als Luft vorhanden ist, um das aus dem Metall in der Hitze entweichende Phlogiston aufzunehmen, wurden die Versuche von Beccaria (1759) erklärt, daß Zinn und Blei, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, um so mehr Kalk geben, je größer der übrige leere Raum in den Gefäßen noch war. Keinen Anstoß nahm man an der Erscheinung, daß der Metallkalk, der Bestandtheil, schwerer wiegt, als das Metall, die Verbindung, in welche der erstere eingeht. Das Factum der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den Chemikern immer noch bald mit der Annahme eines Zutritts von Feuermaterie, nach Becher, Boyle und Lemery (Seite 121 ff.), oder eines hypothetischen, nicht näher bezeichneten, Stoffs aus der Luft, wie von Boerhave, Hales (Seite 128 und 127), u. A., bald durch Verwechselung des specifiſchen Gewichts mit dem absoluten, wie von Stahl's Schülern (Seite 128), zu erklären gesucht; nur die von Rey und Mayow angedeutete Erklärung, durch Annahme einer Luftabsorption, fand damals keine Vertreter. Viele Chemiker gegen 1770 bekümmerten sich gar nicht um die Erklärung dieser Erscheinung, welche noch stets nur als eine zufällige, aber jede Verkalkung begleitende, angesehen wurde; alle metalliſchen Substanzen, meint Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), haben die Eigenschaft, nach der Verkalkung 10 bis 12 Procent schwerer zu wiegen, und ebenso, wie man diese

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse.

Gewichtszunahme irrthümlich bei allen Metallen für nicht weſentlich verſchieden hielt, betrachtete man ſie auch als unerheblich für die Theorie der Verkalkung. Die Verbrennung und Verkalkung konnten die Chemiker nach ihrer Theorie erklären, und das genügte ihnen als Chemikern; die Gewichtsverhältniſſe, welche dabei vorkommen, zu unterſuchen, wurde als nicht in ihr Gebiet gehörig betrachtet; den Phyſikern überließ man es, eine Erklärung dafür zu geben, wie ein Körper ein größeres Gewicht zeigen kann, wenn er einen Beſtandtheil verloren hat, wie ein Körper überhaupt wechſelndes Gewicht zeigen kann. Für um ſo unerheblicher galt damals die Beachtung der Gewichtsverhältniſſe und die Unterſuchung, inwiefern ſie mit einer Theorie übereinſtimmen, als das Gewicht überhaupt für etwas Veränderliches gehalten wurde; in Bezug auf Verkalkung und Reduction der Metalle namentlich ſtand lange die Anſicht feſt, wenn man ein gegebenes Gewicht Metall calcinire und wieder reducire, ſo erhalte man in der letzten Operation nie die ganze anfänglich angewandte Quantität Metall wieder. Dies hatten ſchon N. Lemery (Seite 123), Stahl (Seite 127) u. A. behauptet, und Macquer betrachtete es noch 1778 als eine außer allem Zweifel ſtehende Thatſache. Mit dieſer Ueberzeugung von der Veränderlichkeit des Gewichts mußte aber natürlich auch die verbunden ſein, eine genauere Beachtung der Gewichtsverhältniſſe könne nicht zur Entſcheidung über die Theorie der Verbrennung und Verkalkung hinzugezogen werden; die erſteren Erſcheinungen überließen alſo die Chemiker ganz den Phyſikern, welche ihrerſeits nichts damit zu machen wußten, und erſt bei der Bekämpfung der Phlogiſtontheorie durch einen Gelehrten, wie Lavoiſier, der zugleich ein geſchickter Chemiker und ein gründlicher Phyſiker war, ſuchten die Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems für die Gewichtszunahme bei der Verkalkung phyſikaliſche Erklärungen zu geben, welche unglücklich genug ausfielen, wie wir weiter unten ausführlicher ſehen werden.

Mißachtung der Gewichtsverhältniſſe.

Ueberblicken wir die Anſichten der bedeutendſten Vertreter der Phlogiſtontheorie um 1770, ſo finden wir in Bezug auf Verbrennung, Verkalkung und Conſtitution der Metalle folgende Meinungen beſonders beachtet.

Die Phlogiſtontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

Verbrennung und Verkalkung iſt Ausſcheidung des Phlogiſtons aus einem verbrennlichen (phlogiſtonhaltigen) Körper. Das Phlogiſton iſt ein Grundſtoff, der im vollkommen iſolirten Zuſtande nicht darzuſtellen iſt; was man als mehr oder weniger reines Phlogiſton betrachtete, werde ich

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

unten zusammenstellen, wo ich über die Bekämpfung der Phlogistontheorie zu berichten habe, während welcher die isolirte Darstellung des Phlogistons besonders gesucht wurde. Große Undeutlichkeit herrschte bei den meisten Chemikern jener Zeit darüber, in welchem Zusammenhange das Phlogiston mit der Feuererscheinung bei seiner Ausscheidung steht, indem einige das Feuer nur als eine Qualität des Phlogistons, andere als eine damit der Substanz nach verwandte Materie betrachteten. Wallerius namentlich hielt das Phlogiston für wahre Feuermaterie; auch Macquer, welcher noch zudem das Licht damit identificirte, aber auch glaubte, das Phlogiston lasse sich auch unrein und dann im nicht glühenden Zustande abscheiden. Den Sinn der Deductionen, welche zu jener Zeit über das Verhältniß zwischen Feuer und Phlogiston gemacht wurden, im Auszug wieder zu geben, gelingt mir nicht; lauter unbestimmte und schwankende Ansichten lassen sich nicht in kurzen Sätzen ausdrücken; auf einige bestimmtere Aussprüche werde ich gleich nachher zurückkommen, die erst mit Berücksichtigung von Thatsachen gegeben wurden, welche von der eigentlichen Phlogistontheorie nie anerkannt wurden.

Daß der Gehalt an Phlogiston in einem verbrennlichen Körper mit der Farbe desselben in bedingendem Zusammenhange stehe, wird von Vielen noch angenommen; wir sahen oben, daß schon Albertus Magnus (Seite 99) und Basilius Valentinus (Seite 100) die Farbe eines Metalls von seinem Gehalt an schwefligen (verbrennlichen) Theilen abhängig sein ließen.

Einige waren auch noch der Ansicht, in den Metallen sei außerdem ein mercurialischer Grundstoff enthalten (vergl. Seite 100 ff.), ohne daß jedoch dieser Bestandtheil zu jener Zeit noch besonders berücksichtigt wird.

Die Abscheidung des Phlogistons bei der Verbrennung läßt durch den Rückstand erkennen, mit welchen Substanzen dasselbe in dem verbrennlichen Körper enthalten gewesen war. Daß es in den Metallen sich mit Kalken in Verbindung befindet, wird auf diese Art erkannt.

Ansichten über die Metallkalke.

Ueber die Natur der Metallkalke hatten die Anhänger der Phlogistontheorie um 1770 bis 1780 sehr abweichende Ansichten.

Alle stimmten überein, daß diese Metallkalke, die erdigen Bestandtheile der Metalle, verschieden sind, aber Einige glaubten, dies beruhe nur darauf, daß man die Calcination nicht vollkommen ausführen könne, daß immer noch etwas Phlogiston dem erdigen Bestandtheil anhänge. In dem ver-

schiedenen Verhältniß des Rückhaltes an Phlogiston zu dem erdigen Bestand- Ansichten über die Metallkalke.
theil des Metalls sahen mehrere Chemiker, und namentlich Macquer, die Ursache der Verschiedenheit der Metallkalke, und diese glaubten, mit einer vollständigen Austreibung des Phlogistons wäre wahrscheinlich die Ausziehung eines und desselben erdigen Bestandtheils aus allen Metallen verbunden.

Andere glaubten, die Metallkalke seien nicht in Rücksicht auf die noch in ihnen enthaltene Menge Phlogiston verschieden, sondern sie seien wesentlich verschieden, und zwar seien sie Verbindungen aus denselben entfernteren Bestandtheilen in verschiedenen Verhältnissen. So stellte Wenzel in seiner Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.
»Einleitung in die höhere Chemie« (1773) die Ansicht auf, die Metalle bestehen aus Zerstörbarem durch Feuer (Phlogiston), was Wenzel als den auflösenden Bestandtheil des Metalls, auch wohl als Schwefel oder Phosphor unterscheidet, und aus Feuerbeständigem (Metallkalk), welches der Inbegriff der bindenden Bestandtheile sei. Das Feuerbeständige in den Metallen sei aber eine Zusammensetzung aus drei Principien, welche als färbende Erde, talgähnliche Erde, und Salz bezeichnet werden. Die erstere sei das Element, welches den Metallkalken die Fähigkeit gebe, Glasflüsse zu färben; sie mangele in dem Zinn- und Zinkkalk. Die talgähnliche Erde und das Salz aber, für welche der damit verbundene Begriff sich nicht kurz wiedergeben läßt, seien als Bestandtheile in allen Metallen enthalten.

Noch andere Chemiker betrachteten den feuerbeständigen Antheil der Metalle, die Kalke, geradezu als einfache Körper, ohne sich in solche Speculationen über ihre Zusammensetzung oder etwaige Identität, wie die im Vorhergehenden erwähnten, einzulassen. Diese letztere Ansicht vertrat zu jener Zeit hauptsächlich Bergman, welcher zugleich der Erste war, der Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.
den relativen Gehalt der verschiedenen Metalle an Phlogiston zu ermitteln suchte. Das Princip, auf welches er diese Untersuchung gründete, haben wir bereits im II. Theile, Seite 362, kennen gelernt; es ist hier der Ort, einiges Nähere über die Resultate anzugeben.

Nach Bergman's Versuchen werden aus einer neutralen Silberlösung 100 Gewichtstheile Silber durch 135 Gewichtstheile Quecksilber ausgefällt, welche letztere an der ersteren Stelle in die Auflösung übergehen. In diesen Quantitäten der beiden Metalle muß gleichviel Phlogiston enthalten sein; setzen wir die in einer gewissen Quantität Silber enthaltene Menge Phlogiston = 100, so muß hiernach dieselbe Quantität Quecksilber

Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.

eine Menge Phlogiston, welche durch $\frac{100.100}{135} = 74$ gegeben ist, enthalten. So bestimmte er für mehrere Metalle ihren relativen Gehalt an Phlogiston, auch den absoluten glaubte er, auf sehr ungewisse Annahmen gestützt, finden zu können; ich theile einige seiner Angaben in letzterer Form mit, da sie seine Resultate in ersterer Beziehung einschließen. Nach ihm sind enthalten in 100 Kupfer 2,12 bis 2,34, Zink 1,33, Zinn 0,83, Silber 0,73, Quecksilber 0,54 bis 0,58, Wißmuth 0,42 bis 0,47, Blei 0,31 bis 0,34 Phlogiston.

Bekämpfung der Phlogistontheorie.

Aber zu jener Zeit (1782), wo Bergman mit solcher Bestimmtheit Angaben über die Zusammensetzung der Metalle und über ihren Phlogistongehalt machte, war die ganze Annahme, daß die Metalle wirklich diese Zusammensetzung haben, schon heftig angegriffen. Von 1772 an wurde die Erscheinung der Luftabsorption bei der Verkalkung wiederholt und genauer beobachtet, und bald wurde gefolgert, daß Verbrennung und Verkalkung nicht auf der Ausscheidung des Phlogistons aus dem verbrennlichen Körper, sondern auf der Vereinigung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheil der Atmosphäre, dem Sauerstoff, beruhe. Priestley, Bayen, Lavoisier, Scheele waren es besonders, welche damals Experimente über diesen Gegenstand anstellten; Lavoisier allein zog aus den Resultaten dieser Versuche die Schlußfolgerungen, welche bald als richtig anerkannt wurden, und mit deren Annahme der Sturz der phlogistischen Theorie verbunden war.

Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung.

Priestley beschrieb in seinen Observations on different Kinds of Air (1772) mehrere Versuche, nach welchen Luft verschwindet, wenn man in abgeschlossenen Räumen Zinn und Blei verkalkt. Allein er betrachtete in keiner Weise die Luftabsorption als die Verkalkung oder die dabei stattfindende Gewichtszunahme bedingend; die Verkalkung erklärte er sich nach der phlogistischen Theorie, die Gewichtszunahme beachtete er nicht.

Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

In demselben Jahre begann Lavoisier seine Arbeiten über diesen Gegenstand. Es sind diese für den Totalzustand unserer Wissenschaft von so großer Wichtigkeit, daß sie bereits im 1. Theil, Seite 305 bis 311, besprochen werden mußten. Ich will zu dem dort Gesagten hier nur noch einige nähere Angaben über die allmälige Ausbildung von Lavoisier's Ansichten und über den Zusammenhang seiner Untersuchungen mit denen anderer Chemiker nachtragen.

In seiner ersten Mittheilung, welche Lavoisier über die Verbrennungstheorie machte (in der Note, welche er 1772 bei der Akademie niederlegte), hob er als die eigentliche neue Entdeckung hervor, daß Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung Gewichtszunahme zeigen. In der That war diese Erscheinung bisher nur für die Verkalkung der Metalle constatirt worden. Als weitere Entdeckung berichtet er gefunden zu haben, daß die Gewichtszunahme bei Schwefel und Phosphor von der Absorption einer großen Menge Luft herrühre, welche sich mit den Dämpfen jener verbrennlichen Substanzen verbinde. Die Ursache der Gewichtsvermehrung bei Verbrennung des Schwefels und Phosphors scheine ihm dieselbe sein zu müssen, welche auch bei der Verkalkung von Metallen thätig sei, und in der That habe sich aus Bleiglätte bei ihrer Reduction eine große Menge Luft entwickelt. Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

Soviel sich aus der kurzen Mittheilung Lavoisier's entnehmen läßt, waren also seine Kenntnisse über die Verbrennung und Verkalkung damals (1772) folgende: Inwiefern das Phlogiston dabei wirksam ist, erörtert er nicht; hingegen spricht er geradezu aus, daß die dabei stattfindende Gewichtszunahme von Luftabsorption herrühre. Unentschieden bleibt auch, ob er die Verbrennung als wesentlich auf dieser Luftabsorption beruhend ansah, oder ob er die letztere nur als einen begleitenden Umstand betrachtete; in diesem Falle wäre seine damalige Ansicht mit der von Rey (Seite 132) übereinstimmend. Endlich glaubte Lavoisier damals, die atmosphärische Luft werde ganz, nicht nur ein Theil derselben, bei der Verbrennung absorbirt, und als die Luft, welche im Bleikalk enthalten sei, scheint er sogar die Kohlensäure zu betrachten, welche sich ihm bei der Reduction der Bleiglätte (mit kohlehaltigen Substanzen) ergeben hatte.

Diese Ansichten bedurften also noch mancher Verbesserungen. Die nächsten Arbeiten, welche die Hauptsache bestätigten und zur Berichtigung der Verbrennungstheorie beitrugen, wurden 1774 bekannt. Lavoisier setzte in diesem Jahre außer Zweifel, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dem Gewicht der absorbirten Luft genau gleich ist. In demselben Jahre wurde die frühere Ansicht, wonach Reduction der Metalle auf Zuführung von Phlogiston beruhe, durch Bayen*) erschüttert, welcher zeigte, Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

*) Pierre Bayen war 1725 zu Chalons sur Marne geboren; er erlernte die Pharmacie zu Paris, wo er sich bald so auszeichnete, daß ihm die In-

Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

daß Queckſilberkalk ſich durch bloße Temperaturerhöhung, ohne Zuſatz von phlogiſtonhaltigen Subſtanzen, reduciren laſſe, wobei eine Luftentwickelung ſtatt habe. Das entſtehende reguliniſche Queckſilber wiege weniger, als der angewandte Queckſilberkalk; dieſer Gewichtsverluſt entſpreche dem Gewichte der ſich entwickelnden Luft. Bayen ſchloß hieraus, daß man entweder die Lehre vom Phlogiſton ſehr einſchränken, oder zugeben müſſe, der Queckſilberkalk ſei kein wahrer Kalk, oder es gebe Kalke, welche ohne Zutritt von Phlogiſton reducirt werden können.

Widerlegung der phlogiſtiſchen Theorie durch Lavoiſier.

Die Entdeckung des Sauerſtoffgaſes, welche gleichfalls 1774 durch Prieſtley geſchah und Lavoiſier'n bekannt wurde, leitete den Letztern endlich dazu, die Verbrennung nur als die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff zu betrachten; nach mehreren Unterſuchungen über die Verbrennung einzelner Subſtanzen (vergl. S. 306 bis 311 im I. Theile) entwickelte er dieſe Anſichten in einigen größeren Abhandlungen »über die Verbrennung« (1778) und »über das Phlogiſton« (1783); er widerlegte hier die Annahme eines beſondern Principes der Verbrennlichkeit, und begründete eine neue Theorie über die Conſtitution der Metalle und der anderen verbrennlichen Körper. Während Stahl dieſe als Phlogiſtonverbindungen angeſehen hatte, welche bei der Verbrennung ſich zerlegen, betrachtete Lavoiſier die Metalle, den Schwefel, den Phosphor, die Kohle als unzerlegbare Subſtanzen, welche bei der Verbrennung eine Verbindung (mit Sauerſtoff) eingehen.

Vertheidigung der Phlogiſtontheorie.

Lavoiſier's Anſichten fanden bald Beachtung, aber zunächſt auch vielfachen Widerſpruch, wenn gleich einzelne der wichtigſten Erſcheinungen, auf welche dieſe Anſichten gegründet waren, auch von einigen Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie beſtätigt wurden. So bewies namentlich Scheele in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« 1777, daß das Sauerſtoffgas

---

ſpection der Feld-Apotheken des franzöſiſchen Heeres während des ſiebenjährigen Krieges übertragen wurde. Nachher widmete er ſich ausſchließlich der Chemie, und führte namentlich eine größere Arbeit über die Mineralquellen Frankreichs aus. Er war Mitglied des Nationalinſtitutes, und ſtarb 1797. Gemeinſchaftlich mit Rouelle und Charlard publicirte er 1781 Recherches chymiques sur l'étain, faites et publiées par ordre du gouvernement; ſeine anderen Abhandlungen finden ſich in dem Journal de Physique und den Annales de Chimie.

bei der Verbrennung verschwindet, und daß bei der Reduction der edlen Metalle Sauerstoff frei wird (vergl. den Abschnitt über Sauerstoff in diesem Theile). Heftig bekämpft wurde aber Lavoisier's System von den meisten der bisherigen Autoritäten in der Chemie, welche unfähig waren, sich von dem so lang gehegten Begriffe des Phlogistons auf einmal loszureißen und sich mit einer ihnen ganz neuen Untersuchungsweise, der quantitativen, zu befreunden. Macquer erklärte sich von Anfang an dagegen, ebenso Baumé, Demachy und Guyton de Morveau, besonders heftig aber bestritt fortwährend die neueren Ansichten de la Metherie *), welcher als Redacteur der damalig bedeutendsten naturwissenschaftlichen Zeitschrift in Frankreich, des Journal de Physique, eine nicht geringe Autorität ausübte. In England erklärten sich Watson, Priestley, Kirwan, in Schweden Bergman und Scheele gegen die antiphlogistische Theorie; in Deutschland fand Stahl's Lehre an allen Chemikern Vertheidiger. Erst gegen das Jahr 1790 änderte sich die Meinung der Chemiker im Allgemeinen; ich werde weiter unten, bei Betrachtung des Sieges der antiphlogistischen Theorie, die ersten Anhänger derselben und den Uebertritt ihrer bedeutenderen Gegner zu ihr ausführlicher besprechen. Hier wollen wir zunächst betrachten, in welcher Weise die Anhänger des phlogistischen Systems dieses gegen Lavoisier's Reform zu vertheidigen suchten.

Vertheidigung der Phlogistontheorie.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie versuchten dieses, entweder indem sie die Erfahrungen, auf welche Lavoisier sein System gegründet hatte, leugneten, oder indem sie sie auf eine Lavoisier's Art entgegengesetzte zu erklären suchten, oder indem sie seiner Erklärungsweise lediglich Einwürfe machten, um sie mindestens als ebenso unvollkommen wie die Phlogistontheorie erscheinen zu lassen, oder endlich indem sie Erklärungen aufzufinden sich bestrebten, in welchen Lavoisier's Ansichten mit den Lehren der Phlogistontheorie vermittelt seien.

*) Jean Claude de la Metherie war 1743 zu Clayette bei Maçon geboren. Er widmete sich der Medicin, beschäftigte sich aber hauptsächlich mit der Chemie, der Physik und der Naturgeschichte. Er starb 1817. Die Redaction des Journal de Physique führte er seit 1785; von seinen anderen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur als der Chemie angehörig seinen Essai sur l'air pur (Sauerstoffgas; 1785), und seine Bearbeitung von Bergman's chemischem Mineralsystem, welche 1792 unter dem Titel Sciagraphie minérale erschien.

Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's.

Die erstere Richtung, nämlich die Fundamentalversuche des Lavoisier'schen Systems zu leugnen, wurde am frühesten und am erfolglosesten versucht. Ich kann hier nicht alle Einzelnheiten aufführen, wie weniger geschickte Chemiker als Lavoisier andere Resultate in ihren Versuchen erhielten als dieser; wie bestimmt mitunter die Widersprüche waren, mag man aus Baumé's Versicherung (1776) ersehen, daß sich der Quecksilberkalk gar nicht durch die bloße Hitze reduciren lasse, sondern daß er dabei unverändert sublimire, aus Gren's Angabe (1790), welcher gefunden zu haben glaubte, daß der rothe Quecksilberkalk, wenn er in offenen Gefäßen calcinirt worden sei, bei seiner Reduction in verschlossenen Gefäßen keine Spur von Sauerstoff entwickele, und daß überhaupt in keinem frisch bereiteten Metallkalke Luft enthalten sei, sondern nur in länger aufbewahrtem. Solche Widersprüche gegen die Resultate gut angestellter Versuche konnten indeß nie einen nur irgend anhaltenden Einfluß haben; viele Chemiker suchten deßhalb, statt die neueren Experimente über Verbrennung und Verkalkung zu bestreiten, sie nur anders als Lavoisier, und zwar mit den Grundsätzen der phlogistischen Theorie im Einklang, zu erklären.

Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten.

Diese Erklärungen der Phlogistiker nahmen sich vorzüglich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle zum Gegenstand, und zwar suchte man hier zuerst lediglich zu zeigen, daß diese Erscheinung statthaben könne, ohne daß die Phlogistontheorie dadurch gestürzt werde. Man sah fast allgemein hier ganz ab davon, daß bei der Verkalkung Luft absorbirt wird; man suchte nur einen Begriff dafür zu geben, wie ein Körper (ein Metall) schwerer werden kann, wenn er einen Bestandtheil (das Phlogiston) verliert.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Diese Bestrebungen führten die Anhänger der alten Phlogistontheorie, welche sich zu keiner Concession zu Gunsten der neueren Ansichten verstehen wollten, auf die berüchtigte Annahme, das Phlogiston sei ein mit negativer Schwere begabter Körper; wie andere Stoffe eine Anziehung gegen die Erde hin zeigen, so habe das Phlogiston ein Bestreben, sich von der Erde weg zu entfernen; verbinde man also Phlogiston mit einem Körper von bestimmtem Gewichte, so gravitire dieser jetzt weniger gegen die Erde nach Maßgabe des ihm zugesetzten Phlogistons; er werde absolut leichter.

Diese Theorie ist nicht ganz so aus dem Stegreif bei der Vertheidigung der Phlogistontheorie aufgestellt worden, wie es gewöhnlich angenommen wird; sie ist weiter nichts als der letzte Sprößling der alten philosophischen Ansichten über das Feuer als Element, und zugleich die Frucht der verworrenen

Ideen, welche man über das Verhältniß zwischen Feuermaterie und Phlogiston hatte. Das Feuer galt schon den älteren Philosophen als diejenige Substanz, welche, an und für sich ihre Stelle am weitesten von der Erde weg, noch über dem Aether, einnehmend, auch ein Bestreben habe, sich von der Erde weg zu entfernen; in demselben Sinne betrachteten es die Scholastiker als ein absolut leichtes Element (vergl. Theil II., S. 271). Die Erklärung des Cardanus, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, weil sie dabei die himmlische Wärme, das reine Feuerelement, verlieren (vergl. S. 119), gründete sich schon auf die Annahme einer absoluten Leichtigkeit der Feuermaterie, und Rey bestritt deßhalb schon (vergl. S. 131), daß es überhaupt einen absolut leichten oder negativ schweren Körper gebe. — Unter den Phlogistikern betrachteten nun viele (vergleiche Seite 142) das Phlogiston als eine dem Elementarfeuer entsprechende Substanz, und die Verbrennung als eine Abscheidung des letztern, wenn gleich Stahl sich gegen diese Vermengung der Begriffe ausgesprochen hatte (vergleiche Seite 112). Stahl's nächste Nachfolger erklärten sich zwar offen dagegen, dem Feuer, wenn man es als einen Bestandtheil der Körper betrachten wolle, eine absolute Leichtigkeit in dem oben angegebenen Sinne beizulegen (Juncker z. B. thut es geradezu in seinem Conspectus chemiae, 1730); aber die Leichtigkeit, mit welcher durch eine solche Annahme die Gewichtsverhältnisse bei der Verkalkung sich erklären lassen, verführte doch bald viele Chemiker dazu. So schrieb schon H. Th. Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1757 dem Phlogiston negative Schwere zu, und derselben Annahme bediente sich der Dijoner Akademiker Chardenon 1769, also ehe die Phlogistontheorie ernstlich bestritten wurde, um die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung zu erklären. Eine hauptsächliche Stütze gewann diese Hypothese an Guyton de Morveau, welcher mittelst ihrer in seinen Digressions academiques (1772) für jene Erscheinung eine Theorie zu geben suchte. Seine Ansicht hat das Eigenthümliche, daß nach ihr das Phlogiston nicht als eine absolut leichte, sondern nur als eine relativ leichte betrachtet wird; die specifische Schwere desselben sei nämlich geringer als die der Luft. Um anschaulich zu machen, wie durch den Zutritt des Phlogistons zu einem Metallkalke (bei der Reduction) das Gewicht des letztern sich vermindern kann, giebt Guyton de Morveau folgendes Gleichniß. Man bringe an einen Waagebalken zwei Würfel Blei, die sich beide unter Wasser befinden und gleich schwer sind;

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Annahme der negativen Schwere des Phlogiſtons.

befeſtigt man jetzt an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork, ſo ſteigt dieſer Würfel, er wird leichter, als der andere, obgleich man mit ihm noch etwas verbunden hat. Was der Kork hier in Beziehung zum Waſſer iſt, das iſt das Phlogiſton in Beziehung zu der Luft; ſein Zutritt läßt die Körper mit geringerer Schwere erſcheinen. Guyton beachtete hier nicht, daß in dem Beiſpiele mit dem Blei das Volum durch das Zufügen des Korks vermehrt wird, daß aber bei der Reduction, der vermeintlichen Zufügung von Phlogiſton, das Volum vermindert wird, ſofern das entſtehende Metall weniger Raum einnimt als der angewandte Metallkalk, und dieſer Irrthum wurde bald erkannt, wobei es ſich denn nicht beſtätigte, was Macquer 1778 von Guyton's Theorie rühmte, »daß ſie in einer Art vorgetragen ſei, welche auf die fähigſten Köpfe Eindruck machen müſſe«. Guyton ſelbſt nahm bald, bei ſeinem Uebergang zu dem antiphlogiſtiſchen Syſteme, ſeine Anſicht zurück. Mit der meiſten Hartnäckigkeit wurde die Hypotheſe von der abſoluten Leichtigkeit des Phlogiſtons in Deutſchland vertheidigt, und namentlich Gren *) ſuchte ſeit 1786 zu zeigen, daß man ihm eine negative Schwere beilegen müſſe, wobei er ſich vorzüglich auf die Verſuche eines Engländers Fordyce berief, wornach Eis mehr wiegen ſolle, als das aus ihm entſtehende Waſſer; den Wärmeſtoff aber, welcher

*) Friedrich Albert Carl Gren war 1760 zu Bernburg geboren, der Sohn eines aus Schweden ſtammenden Hutmachers. Urſprünglich zum Studium der Theologie beſtimmt, widmete er ſich der Pharmacie, als ihm der Tod ſeines Vaters 1775 die zum Studiren nöthigen Hülfsmittel entzog. Er erlernte die Apothekerkunſt in Bernburg, und conditionirte 1779 und 1780 in Offenbach und Erfurt. 1782 bezog er die Univerſität Helmſtädt, um Arzneiwiſſenſchaft zu ſtudiren, und ſetzte dies Studium von 1784 an zu Halle fort, wo er 1786 in der Medicin, 1787 in der Philoſophie als Doctor promovirte. In dem letztern Jahre wurde er hier zum außerordentlichen, 1788 zum ordentlichen Profeſſor der Naturwiſſenſchaften ernannt. Er ſtarb 1798. — Sein »Grundriß der Naturlehre« erſchien zuerſt 1788 (nach ſeinem Tode wurde die 4. Auflage von Karſten 1801, die 5. von Fiſcher 1808 herausgegeben); ſein »Handbuch der geſammten Chemie« zuerſt 1787—1796, (die 3. Auflage gab Klaproth 1806—1807 heraus); von ſeinem »Grundriß der Chemie« die erſte Abtheilung 1796 (die Fortſetzung gab Karſten 1800, die 3. Auflage Bucholz 1809 heraus). Das »Journal der Phyſik« gab er von 1790 bis 1794 heraus, und ſetzte es von 1795 bis 1798 als »Neues Journal der Phyſik« fort. 1798 gründete er die »Annalen der Phyſik«, welche nach ihm Gilbert herausgab, und ſeit 1825 Poggendorff fortſetzt.

hiernach absolut leicht sei, betrachtete Gren als den Hauptbestandtheil des Phlogistons, in welchem außerdem noch Lichtstoff enthalten sei. Dieser Ansicht traten mehrere Chemiker bei, so z. B. Wiegleb noch 1791. Aber in Deutschland wurde die Unhaltbarkeit derselben gleichfalls bald eingesehen; auch die Mathematiker nahmen sich hier der Sache an, und obgleich einige von ihnen, z. B. K. Chr. Langsdorff, die Beilegung einer negativen Schwere von ihrem Standpunkte aus zu rechtfertigen suchten, zeigten andere, namentlich J. T. Mayer und Fr. Hindenburg, die Unzulässigkeit derselben mit siegreichen Gründen. Gren selbst mußte 1791 diesem letztern Urtheil beistimmen.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Andere Anhänger der Phlogistontheorie bestrebten sich, diese zu vertheidigen, indem sie einige der Einwürfe zu erledigen suchten, mit welchen Lavoisier ihr System bekämpfte, und indem sie außerdem dem Lavoisier'schen System Einwürfe machten. In diesen Beziehungen sind zwei Punkte hauptsächlich wichtig geworden; Lavoisier wandte den Phlogistikern ein, daß sie in ihren Erklärungen ein ganz hypothetisches, nicht darstellbares, Wesen interveniren lassen; die Phlogistiker suchten also das Phlogiston direct nachzuweisen, und verschiedene Chemiker glaubten es in verschiedenen Substanzen, zuletzt die meisten im Wasserstoff, zu finden; mit der Annahme dieser letztern Ansicht verband sich bei den Phlogistikern der Einwurf gegen die Anhänger des Lavoisier'schen Systems, daß diese damals (bis zu 1783) nicht erklären konnten, wie sich Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren verkalken, wenn hierbei eine Wasserstoffgasentwickelung stattfindet, und woher in diesem Falle der Wasserstoff stamme. — Diese beiden Punkte, welche zur Erledigung des Streites über das Phlogiston Vieles beitrugen, haben wir jetzt genauer durchzugehen.

Versuche zur Darstellung des Phlogistons, und Einwürfe gegen Lavoisier aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Indem Stahl die gröberen Begriffe, daß ein vorzüglich brennbarer Körper, der Schwefel, die Ursache der Brennbarkeit aller verbrennlichen Substanzen sein solle, vollends beseitigte, hütete er sich wohl, einen ähnlichen Fehler zu begehen wie seine Vorgänger, und einen bestimmten brennbaren Körper mit dem Principe der Brennbarkeit zu identificiren. Niemals giebt er an, das Phlogiston vollkommen isolirt erhalten zu haben; er macht nur Körper namhaft, in welchen es vorzugsweise reichlich enthalten sei; am reinsten glaubte er es im Ruß aus Oelen darstellen zu können (vergl. S. 113). Später glaubten andere Chemiker, daß es in einigen Substanzen in noch reinerer Gestalt auftrete, Macquer z. B. hielt die Dämpfe sehr langsam

verbrennender Kohlen (Kohlenoxydgas) für »ziemlich freies, reichliches und einfaches Phlogiſton«. Am wichtigſten aber, und am vollſtändigſten durchgeführt wurde die Anſicht, daß das Phlogiſton mit dem Waſſerſtoffgas identiſch ſei, und die hierauf gegründete Erklärung der Verkalkung durch Säuren.

Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Daß die Säuren auf die Metalle eine ähnliche Wirkung ausüben, wie das Feuer, war von einigen derſelben ſchon früher erkannt, namentlich von der Salpeterſäure. Schon Raymund Lull vergleicht die Einwirkung der Salpeterſäure und des Königswaſſers geradezu mit der des Feuers; haec aqua dicitur aqua ignis, quia comburit et cremat aurum et argentum melius, quam ignis elementalis facere potest, ſagt er in ſeinem Testamentum; er nennt hier auch die Producte der Einwirkung der Salpeterſäure auf Metalle geradezu calces, die Salpeterſäure ſelbſt heißt bei ihm auch aqua calcinativa. — Ebenſo bezeichnet Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis die Einwirkung der Salpeterſäure auf die Metalle: Mercurium et Martem calcinat, convertit in calces. Auch in dem 14. Jahrhundert kommt dieſe Bezeichnung noch häufig vor; ſo wird in der Practica des Odomar (um 1450) das Königswaſſer aqua calcinationis omnium metallorum genannt. Dieſe Analogie zwiſchen den Wirkungen des Feuers und der Säuren auf die Metalle wurde ſpäter weniger berückſichtigt; bei der Begründung des phlogiſtiſchen Syſtems erklärte Stahl nur die Verkalkung durch Feuer, nicht die durch Säuren vor ſich gehende; während er für die erſtere annahm, es habe dabei eine Ausſcheidung des in dem Metall enthalten geweſenen Phlogiſtons ſtatt, glaubte er, daß bei der Einwirkung der Säuren das Phlogiſton keineswegs ganz abgeſchieden werde; denn er nahm an, die Säuren verbinden ſich nicht mit den vom Phlogiſton befreiten Metallkalken (vergl. über die Conſtitution der Salze Seite 78 f.). Was das Aufbrauſen, was die Entwickelung von Waſſerſtoffgas angeht, ſo fanden dieſe Erſcheinungen damals wenig Beachtung. Allein ſpäter wurde dargethan, daß ſich eine Säure nie mit einem Metalle als ſolchem, ſondern nur mit dem Metallkalke deſſelben vereinigt. Es warf ſich hierbei natürlich die Frage auf, was aus dem Phlogiſton des Metalles wird, wenn eine Säure aus dem letztern den Metallkalk an ſich zieht. Dieſe Frage beantworteten die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie, indem ſie das bei der Löſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde Waſſerſtoffgas für das freiwerdende Phlogiſton ſelbſt hielten.

Betrachtung des Waſſerſtoffs als Phlogiſton.

Schon 1700 erklärte N. Lemery das bei der Auflöſung von Eiſen

in Schwefelsäure entweichende Gas für den schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Metalles (vergl. bei Wasserstoff). Im Zusammenhange mit dem ganzen phlogistischen Systeme wurde indeß das Wasserstoffgas als Phlogiston erst von Cavendish betrachtet, dem ersten Chemiker, welcher dieses Gas genauer untersuchte. Ich habe in dem I. Theil, Seite 232, seine Meinungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Aber vorzüglich wurde diese Ansicht durch Kirwan *) verbreitet, der deßhalb auch im Allgemeinen als ihr Begründer angesehen wird. Kirwan entwickelte die Gründe dafür 1781 in seinen Experiments and Observations on the specific Gravities and attractive Powers of various saline Substances, und in den Fortsetzungen, welche er hierzu noch 1782 und 1783 folgen ließ. Er sah hier das Wasserstoffgas, oder wie es damals genannt wurde, die leichte entzündbare Luft, als Phlogiston an, welches durch latente Wärme in den gasförmigen Zustand übergegangen sei; in den Metallen ist nach ihm Metallkalk und Wasserstoff (Phlogiston) enthalten; letzterer wird frei, wenn das Metall gelöst wird und sich die Säure mit dem Metallkalke verbindet; er entwickelt sich entweder isolirt im Gaszustande, oder er verbindet sich mit einem Theile der zur Lösung angewandten Säure und phlogistisirt sie; er bildet im letztern Falle mit Schwefelsäure z. B. phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säure), mit Salpetersäure phlogistisirte Salpetersäure (salpetrige Säure). Fügt man Wasserstoff dem Metallkalke wieder hinzu, so erhält man wieder

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

*) Richard Kirwan war gegen 1750 in Irland geboren. Er studirte Rechtswissenschaften, und lebte einige Zeit als Advocat in London; erst später widmete er sich den Naturwissenschaften. 1779 wurde er Mitglied der Royal Society. 1790 kehrte er nach Irland zurück, wo er Präsident der Royal Irish Academy wurde. Er starb 1812. Ihm zu Ehren nannte sich die chemische Gesellschaft zu Dublin die Kirwan'sche. Außer seinen obengenannten Experiments and Observations (von denen eine deutsche Uebersetzung 1785 erschien) schrieb er noch für die Chemie seinen später zu besprechenden Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids (1787) und mehrere Abhandlungen in die Philosophical Transactions und die Transactions of the Royal Irish Academy. Außerdem trat er noch mit Erfolg als Schriftsteller in den philosophischen Wissenschaften auf, auch in der Geologie und Mineralogie, und gab in seinen Elements of Mineralogy (1784; deutsche Uebersetzungen 1784 und 1785), zugleich eine Anleitung zur chemischen Zerlegung der Mineralien. Unter dem Titel »Kirwan's physikalisch-chemische Schriften« gab Crell 1783—1801 Uebersetzungen der vorstehenden Werke und anderer Abhandlungen von Kirwan heraus.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

reguliniſches Metall; dies erklärt Prieſtley's Beobachtung, welcher 1782 zuerſt wahrnahm, daß Metallkalke, wenn man ſie in Waſſerſtoff erhitzt, unter Verſchwinden des letztern wieder zu reguliniſchem Metall werden. Kirwan's Anſicht, die namentlich durch Prieſtley's eben angeführten Verſuch große Beſtätigung zu erhalten ſchien, fand vielen Beifall, und wenn auch einige Chemiker nicht geradezu mit ihm den Waſſerſtoff und das Phlogiſton für identiſch hielten, ſo gaben ſie doch zu, daß der erſtere viel von dem letztern enthalten müſſe. In Deutſchland vertheidigte Kirwan's Meinung hauptſächlich Wiegleb, welcher 1784 eine Abhandlung darüber publicirte; es beſtritt ſie Göttling, welcher den Waſſerſtoff nicht für Phlogiſton halten wollte, weil der erſtere in Vitriolöl oder Salpeterſäure geleitet dieſe nicht phlogiſtiſire, ſie nicht in ſchweflige oder ſalpetrige Säure verwandle. Allein Kirwan's Anſicht verlor erſt dann an ihrer Autorität, als auch die Antiphlogiſtiker die Erſcheinungen deuten konnten, für welche bisher nur Kirwan's Theorie eine Erklärung gab.

Erklärung der Waſſerſtoffgasentwickelung aus Metallen durch Lavoiſier.

Den Antiphlogiſtikern wurde dies erſt möglich, als Cavendiſh 1783 die Entdeckung gemacht hatte, daß bei der Vereinigung von Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſich Waſſer bildet. Lavoiſier beſtätigte ſogleich, daß das Waſſer wirklich aus Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas zuſammengeſetzt iſt, und gab 1785 eine vollſtändige Erklärung der Erſcheinungen, welche bei der Löſung von Metallen in Säuren ſtatthaben. Allen dieſen entſprach ſeine Theorie, daß die Metalle einfache Körper ſeien, und daß ihre Verkalkung auf der Vereinigung mit Sauerſtoff beruhe; der Sauerſtoff, der den Metallen zutritt, wenn ſie in Säuren gelöſ't werden, ſtammt, wie Lavoiſier damals zeigte, bald von der Säure, und dann entwickelt ſich eine niedrigere Oxydationsſtufe des Radicals dieſer Säure, bald von dem als Löſungsmittel der Säure vorhandenen Waſſer, und dann entwickelt ſich deſſen anderer Beſtandtheil, Waſſerſtoffgas.

Ausbildung der antiphlogiſtiſchen Theorie um 1785.

Mit der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers ſtand das antiphlogiſtiſche Syſtem ausgebildet da. Faſſen wir die Hauptpunkte deſſelben, wie ſie Lavoiſier entwickelte, nochmals zuſammen, um ſie mit den abweichenden Anſichten der anderen Chemiker vergleichen zu können, ſo finden wir ſie in Folgendem: das Phlogiſton exiſtirt nicht; Verbrennung iſt nicht Abſcheidung des Phlogiſtons, ſondern Vereinigung mit Sauerſtoff; das Sauerſtoffgas beſteht aus einer wägbaren Grundlage, die durch Aufnahme von vielem latenten Wärmeſtoff in Gaszuſtand verſetzt iſt; der Zu-

tritt der wägbaren Grundlage des Sauerstoffs an den verbrennenden Körper oder das sich verkalkende Metall bewirkt die Gewichtszunahme, die sich hierbei zeigt; das Freiwerden des bisher im Sauerstoff latent gewesenen Wärmestoffs bringt Erhitzung bis zum Glühen, d. h. die Feuererscheinung hervor; die Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w. sind unzerlegbare Körper.

Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785.

Die Lage der Anhänger der phlogistischen Theorie wurde nun eine kritische, was sich am besten aus ihren eigenen Widersprüchen ersehen läßt. Alle stimmen nur darin überein, daß es einen Stoff gebe, welchen man als Phlogiston bezeichnen müsse, allein die einen halten jetzt diesen Stoff für einfach, andere für zusammengesetzt. Alle Phlogistiker erkennen aber jetzt die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine diesem Proceß wesentlich angehörende Erscheinung an, und suchen dafür in ihren Erklärungen über Verbrennung Rechenschaft zu geben. Was die äußere Erscheinung der Verbrennung, die Feuererscheinung, angeht, so ist die Confusion hier am größten. — Die einen glauben, das Feuer sei eine Substanz, die anderen halten es für eine Qualität; von den ersteren betrachten es einige als einen einfachen Körper, andere als einen zusammengesetzten. Alle mögliche Ansichten wurden von den Phlogistikern in dieser Beziehung aufgestellt, welche außer dem Widerspruche gegen Lavoisier nur das gemeinsam haben, daß keine von ihnen mehr mit Stahl's ursprünglicher Lehre übereinstimmt, außer insofern, daß die Verbrennung auf der Abscheidung eines Stoffes, welcher Phlogiston genannt wird, aus dem verbrennlichen Körper beruhe.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Dieser Zustand einer gewissen Anarchie unter den Phlogistikern dauert von 1780 ungefähr bis um 1800. Ich will hier nicht alle Meinungen, welche geäußert wurden, aufzählen; schon die Mittheilung derjenigen, welche der Autorität ihrer Urheber wegen Beachtung verdienen, ist ermüdend genug.

Die Phlogistiker jener Zeit warfen dem Lavoisier'schen Systeme vor, nach demselben werde gar nicht erklärt, weßhalb einige Körper brennen, andere nicht. Um dies zu thun, müsse man nothwendig die Existenz eines Princips der Brennbarkeit, d. h. ein Phlogiston, zugeben. Man sieht, daß es ihnen ebenso schwer fiel, eine gemeinsame Erscheinung ohne die Annahme einer gemeinsamen, und zwar activen, Ursache zuzugestehen, als es den früheren Chemikern schwer gefallen war, die Kausticität ohne die An-

Anarchie unter den Phlogistikern.

nahme eines besondern kaustischen Principes zu erklären; den ersteren genügte nicht die Erklärung, daß die verbrennlichen Körper Affinität zu dem Sauerstoff gemeinsam haben. — Aus der Verwerfung des Phlogistons, meinten die Anhänger der alten Theorie, gehe nun für das Lavoisier'sche System eine Menge von Inconsequenzen hervor; bald solle die Kohle, bald der Wasserstoff dieselbe Wirkung hervorbringen, während es doch immer nur das Phlogiston sei. Die Phlogistiker hielten sich von solchen Inconsequenzen auf eine eigene Art frei. So z. B. suchte Kirwan, wie oben angegeben, (1781) zu beweisen, daß der Wasserstoff mit dem Phlogiston identisch sei; zu gleicher Zeit aber demonstrirte er auch, da die Kohle reich an Phlogiston sei, und da die Kohlensäure aus der Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff sich bilde, so müsse Kohlensäure aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen.

Um über die Unsicherheit der von den letzten Phlogistikern geäußerten Ansicht einen Begriff zu bekommen, braucht man nur folgende Meinungen mit einander zu vergleichen, für welche noch außerdem zu bemerken ist, daß ihre Urheber fast alle noch stets Abänderungen an ihnen anbrachten. —

Macquer's Ansicht.

Macquer war 1779 der Ansicht, das Phlogiston sei eine einfache Substanz, es sei mit der Feuermaterie identisch und auf seiner Ausscheidung beruhe die Verbrennung; die Feuermaterie sei außerdem identisch mit der Lichtmaterie, und da diese die durchsichtigen Gefäße durchdringe, so erkläre sich hieraus die Reduction des Queckſilberkalkes in Glasgefäßen; das Phlogiston werde ihm als Licht von dem zur Wärmeentwickelung angewandten Feuer zugeführt. Macquer gestand zu, daß bei der Verkalkung an den verbrennenden Körper Sauerstoff trete, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des ersteren hervorbringe. —

Baumé's Ansichten.

Baumé hingegen betrachtete das Phlogiston als eine Verbindung der Feuermaterie mit einer gewissen erdigen Substanz. Diese Verbindung könne in unendlich vielen Proportionen existiren, woraus verschiedene Arten von Phlogiston, vom gewichtslosen und reinen Feuer bis zum schwersten erdigen Phlogiston, entstehen.

Kirwan's Ansichten.

In England glaubte Kirwan (1783), das Phlogiston sei ein einfacher Körper und mit dem Wasserstoff identisch; nach seiner Ansicht wird bei der Verkalkung der Metalle nur ein Theil des in ihnen enthaltenen Phlogistons ausgetrieben; mit dem Rest von Phlogiston vereinigt sich der Sauerstoff, durch dessen Gewicht die Metallkalke schwerer werden, und ist in ihnen (mit Phlogiston verbunden) als fixe Luft enthalten. Phlogiston

und Feuermaterie sind indeß nach ihm zwei verschiedene Dinge. Aber nicht bloß in den Metallkalken ist nach ihm fixe Luft enthalten, sondern auch in allen Säuren. — Ueber Priestley's hauptsächlichste Ansichten habe ich schon in dem I. Theil, Seite 242, berichtet. Seine Meinungen über die Constitution der Metalle und ihrer Kalke sind übrigens in seinen letzten Schriften sehr unklar und verwirrt. Die Verkalkung beruht nach ihm auf Verlust des Phlogistons; zugleich aber nimmt der Metallkalk bei seiner Entstehung Wasser auf; aber Priestley giebt auch an, daß die meisten Metallkalke fixe Luft enthalten. Genaueres darüber werde ich unten bei der Betrachtung seiner letzten Vertheidigung der Phlogistontheorie und in den dort angegebenen Stellen mittheilen. — Cavendish hat seine Ansichten zuletzt in der Abhandlung ausgesprochen, wo er über die Erzeugung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff handelt. Nach ihm kann man das Phlogiston als mit Wasserstoff identisch betrachten, und den Sauerstoff als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt ist; Wasser ist also die Verbindung aus Sauerstoff und Phlogiston. Bei der Verbrennung scheidet sich das Phlogiston des verbrennlichen Körpers ab und bildet mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoff Wasser, welches mit der Substanz, die in dem verbrennlichen Körper mit Phlogiston verbunden war, sich vereinigen kann.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Priestley's Ansichten.

Cavendish's Ansichten.

Scheele's Ansichten müssen wir der Wichtigkeit wegen, welche man ihnen zur Zeit ihrer Aufstellung beilegte, hier nochmals betrachten. Er hielt den Sauerstoff für eine Verbindung von Phlogiston, welches ein einfacher Körper sei, mit Wasser und einer hypothetischen Säure; successive Entziehung des Phlogistons verwandele diese Verbindung in Stickstoff oder fixe Luft, oder Salpetergas, oder Salpetersäure; durch Zuführung von Phlogiston zu derselben entstehe Wärme, und bei Zuführung von noch mehr entstehe Licht. So standen seine Ansichten denen Priestley's geradezu entgegen; man machte gegen die ersteren bald geltend, daß große Inconsequenzen sich in ihnen finden; so z. B. nahm Scheele an, weder das Phlogiston noch der Sauerstoff könne Glasgefäße durchdringen, wohl aber die Verbindung aus ihnen, die Hitze (vergl. auch Thl. I, S. 261). — Bergman stimmte im Allgemeinen Scheele's Meinungen bei.

Scheele's Ansichten.

Bergman's Ansichten.

In Deutschland stellte Gren, nachdem die Fundamentalversuche der antiphlogistischen Theorie, welche er anfangs zu leugnen versuchte (vergleiche Seite 148), sich bestätigt hatten und seine Annahme eines negativ schweren Phlogistons gleichfalls nicht haltbar befunden worden war, die Ansicht auf,

Gren's Ansichten.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Gren's Ansichten.

das Phlogiston sei die Basis des Lichtes, und es sei in allen den Körpern enthalten, welche bei der Vereinigung mit Sauerstoff Feuererscheinung zeigen; die Abscheidung des Lichtes (Phlogistons) bei der Verbrennung liefere einen Bestandtheil des Feuers, der zweite werde durch die frei werdende Wärme des Sauerstoffgases geliefert. Dieses System sollte die phlogistische Theorie mit der antiphlogistischen versöhnen: es that dies in der Weise, daß es alle Verbrennungsprocesse, welche auf einfachen Verwandtschaften beruhen, als die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft hinstellte.

Richter's Ansichten. Wiegleb's Ansichten.

— Eine ähnliche Theorie vertheidigte Richter. — Auch Wiegleb, welcher früher Kirwan's Ansicht über die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff verfochten hatte, trat 1796 der Ansicht bei, Phlogiston sei nichts Anderes als der Lichtstoff. — Damit ziemlich übereinstimmende Meinungen stellte auch Göttling*) in seinen »Beiträgen zur Berichtigung der antiphlogistischen Theorie« (1794 und 1798) auf; ob er gleich aussprach, daß er von der Nichtexistenz des Phlogistons überzeugt sei, behielt er doch diesen Begriff, wie ihn Gren, Richter und Wiegleb modificirt hatten, bei, und brauchte nur einen andern Namen dafür. Er glaubte gefunden zu haben, daß Phosphor in Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, bei erhöheter Temperatur sich aber in dem Augenblick entzünde, wo er zu leuchten anfange; in Stickgas hingegen leuchte er bei niederer Tempe-

Göttling's Ansichten.

*) Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, wo sein Vater Prediger war. Er erlernte die Pharmacie bei Wiegleb in Langensalza und bildete sich nachher (seit 1775) in Weimar weiter aus. In einer dortigen Apotheke beschäftigt, versuchte er sich zugleich mit literarischen Arbeiten. Diese machten ihn bekannter, und der damalige Herzog von Weimar unterstützte ihn durch Ueberweisung der zum Studium nothigen Hülfsmittel. 1784 bezog Göttling die Universität Göttingen, und bereis'te 1787 Holland und England. Nach seiner Zurückkunft wurde er zum Professer der Chemie in Jena ernannt, wo er 1809 starb. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir außer dem oben Angeführten hier nur folgende: »Einleitung in die pharmaceutische Chemie« (1778); »Handbuch der theoretischen und praktischen Chemie« (1798—1800); »Elementarbuch der chemisch en Erperimentirkunst« (1809). Vieles schrieb er noch über einzelne Gegenstände der technischen Chemie, wie er denn auch Berthollet's Werk über die Färbekunst 1792 in das Deutsche übersetzte. Um die Pharmaceuten mit den Fortschritten der Chemie bekannt zu machen, begründete Göttling das »Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker« (1780), welches er bis 1802 fortsetzte, von wo an es bis 1818 Bucholz herausgab, 1819 R. Brandes, und dann bis 1829 Trommsdorff.

ratur, ohne Wärme zu entwickeln. Göttling schloß hieraus, das Sauerstoffgas sei aus Sauerstoff und Wärmestoff, das Stickgas aber aus Sauerstoff und Lichtstoff zusammengesetzt; eine brennbare Substanz bestehe allgemein aus ponderabler Grundlage und Lichtstoff, welcher letztere sich bei der Verbrennung mit dem Wärmestoff des Sauerstoffs zu Feuer vereinige, während sich die ponderable Grundlage mit dem Sauerstoff verbinde. — Um die Widersprüche der letzten Vertreter der Phlogistontheorie noch genauer kennen zu lernen, vergleiche man noch ihre verschiedenen Ansichten, was die chemische Constitution des Sauerstoffgases, des Wasserstoffgases, des Stickstoffes, des Wassers und ähnlicher Körper angeht, bei der speciellen Geschichte derselben. Göttling's Ansichten.

Die Uneinigkeit der Phlogistiker unter einander ließ um so mehr die Einfachheit und strenge Consequenz der Lavoisier'schen Theorie hervortreten; durch die Widersprüche der ersteren widerlegten sich ihre Meinungen gegenseitig, und kaum war nach 1785 noch eine ernstliche Bekämpfung derselben durch das antiphlogistische System nöthig. Dazu kam, daß von den bedeutendsten Vertheidigern der phlogistischen Theorie Bergman und Macquer 1784, Scheele 1786 starben; die überlebenden zeigten sich bald als hinter den empirischen Fortschritten der Wissenschaft zurückgeblieben; Widerlegungen des antiphlogistischen Systems, wie diejenigen, welche Monnet*) 1788 — 1790, Baumé zu derselben Zeit, Demachy noch 1794 publicirten, und in denen Alles geradezu geleugnet wurde, was sich ausschließlich nach Lavoisier's Ansichten erklären ließ — konnten jetzt keinen Eindruck mehr machen. Immer mehr nahm die Zahl der Anhänger Lavoisier's zu. Während er im Anfange allein stand und unter den Chemikern fast keinen Beistand, unter den anderen Naturforschern Sieg der antiphlogistischen Theorie.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

*) Antoine Grimoald Monnet, geboren 1734, Generalinspector der französischen Bergwerke zur Zeit der französischen Revolution, starb zu Paris 1817. Man hat von ihm eine Dissertation sur l'arsenic (1774), welche einen von der Berliner Akademie über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis errang, einen Traité des eaux minérales (1768), eine nouvelle hydrologie (1772), einen Traité de la vitriolisation et de l'alunation (1769), und Abhandlungen in dem Journal de Médecine, Rozier's Observations sur la Physique, den Turiner und Stockholmer Denkschriften und anderen periodischen Werken.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Frankreichs nur an Laplace eine Stütze hatte, traten von 1785 an die ausgezeichnetsten Chemiker seinen Ansichten bei; Berthollet sprach sich zu dieser Zeit dafür aus, bald auch Fourcroy, der bisher lavirt hatte, 1787 Guyton de Morveau; in Gemeinschaft mit diesen und anderen bedeutenden Gelehrten gab Lavoisier von 1789 an die Annales de chymie heraus, um ein Organ für die neue Theorie zu haben und den Einfluß des von de la Metherie geleiteten Journal de physique zu bekämpfen.

Zu gleicher Zeit wurde seine Theorie durch seinen Traité de chymie verbreitet, dessen Uebersetzung durch Hermbstädt (1792) das antiphlogistische System zuerst vollständiger in Deutschland bekannt machte; neben Hermbstädt zeichnete sich noch Girtanner*) aus, als besonders für die Verbreitung dieses Systems in Deutschland thätig. Während die meisten älteren Chemiker es hier noch bestritten, nahmen viele der zu dieser Zeit auftretenden es an; so sprach sich A. v. Humboldt 1793 dafür aus. Klaproth's Uebertritt zu demselben (1792; vergl. I. Theil, Seite 345) zog indeß bald den der anderen Chemiker nach sich; Wiegleb, Gren, Richter vermittelten sich einen Uebergang durch die Aufstellung der gemischten Systeme, deren wir oben, S. 157 f., erwähnten, in welchen sie an die Stelle des Phlogistons einen Lichtstoff setzten; Trommsdorff trat 1796 auf die Seite der Antiphlogistiker. Doch wurden in Deutschland noch bis nach 1800 phlogistische Ideen in mancherlei Form vertheidigt, wie denn z. B. Crell noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Phlogistontheorie offen anhing.

In England wurden Lavoisier's Ansichten durch Henry's**)

---

*) Christoph Girtanner war 1760 zu St. Gallen geboren und starb zu Göttingen 1800. Er war als Arzt und Chemiker berühmt, auch als politischer Schriftsteller hat er sich bekannt gemacht. In der Chemie wußte er besser durch Zusammenstellung fremder Beobachtungen die Wissenschaft zu verbreiten, als durch eigenes Arbeiten sie zu fördern. Keck in gewagten Schlußfolgerungen, die er nur durch Versuche Anderer unterstützen konnte, ließ er sich zu sehr unrichtigen Behauptungen verleiten (vergl. die Ansichten über den Stickstoff und die Salzsäure). Von seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« erschien 1792 die erste, 1801 die dritte Auflage.

**) Thomas Henry war 1734 zu Wrerham in Nordwales geboren; er betrieb die Apothekerkunst von 1764 an zu Manchester. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Einführung der Chlorbleicherei. Er starb 1816. Er schrieb noch: Experiments and Observations (1773), und Abhandlungen in

Ueberſetzung ſeiner Opuscules physiques et chymiques (1776) bekannter; einer der erſten Anhänger derſelben war dort Lubbock, deſſen Dissertatio de principio sorbili (Sauerſtoff) 1784 erſchien. Cavendiſh räumte zu derſelben Zeit ein, daß nach den beiden entgegengeſetzten Theorien ſich die meiſten chemiſchen Proceſſe gleich gut erklären laſſen. In Beziehung auf ſeine vorhin (Seite 157) mitgetheilte Anſicht ſagt er in ſeinen Experiments on air, nachdem er hier die Grundzüge des Lavoiſier'ſchen Syſtems mitgetheilt hat: „Es ſcheint, als ob ſich die Erſcheinungen ſehr gut aus dieſer Theorie erklären ließen, ohne das Phlogiſton zu Hülfe zu rufen. Da nun, dephlogiſtiſirte Luft (Sauerſtoff) mit einem Körper verbinden, eben das iſt, als ihn ſeines Phlogiſtons berauben und Waſſer hinzuthun, ſo wird man wohl ſchwerlich durch Verſuche ausmachen können, welche von beiden Meinungen die wahre ſei. Da aber das allgemein angenommene Phlogiſton ſämmtliche Erſcheinungen ebenſo gut erklärt, ſo habe ich es beibehalten.“

Zunehmende Verbreitung der Anſichten Lavoiſier's.

Allein der Vorzug, welchen Cavendiſh der Phlogiſtontheorie gab, hielt ſie nicht länger; dieſer ſelbſt beſchäftigte ſich indeß ſpäter nicht mehr mit Chemie, und ſprach ſich nie für die antiphlogiſtiſche Theorie aus. Black trat 1790 zu der letztern über; er ſchrieb zu dieſer Zeit an Lavoiſier, daß er das letztere Syſtem jetzt in ſeinen Vorleſungen erläutere. Lange widerſtand Kirwan; noch 1787 ſuchte er in einem beſondern Essai on Phlogiston and the constitution of acids ſeine oben (Seite 156) mitgetheilte Anſicht zu verfechten; dieſes Buch kann als die letzte ernſtliche Anſtrengung der Phlogiſtontheorie zu ihrer Vertheidigung angeſehen werden; alle Anhänger, welche ſie noch hatte, näherten ſich damals in ihren Anſichten denen Kirwan's, ſo daß dieſes letzte Bekenntniß des alten Syſtems in dem Streit mit dem neuen noch Wichtigkeit hat, obgleich das letztere zu jener Zeit als ſchon vollkommen begründet zu betrachten iſt. — Kir-

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogiſtons.

die Memoirs of the litterary and philosophical Society of Manchester und in die Medical Transactions published by the College of Physicians in London. — Auch ſein Sohn, William Henry, machte ſich als Chemiker bekannt; er war 1775 zu Mancheſter geboren, ſtudirte zu Edinburg, und widmete ſich ſpäter zu Mancheſter der Induſtrie und ſcientifiſchen Unterſuchungen. Er ſtarb in Melancholie durch Selbſtmord 1836. Abhandlungen chemiſchen Inhalts finden ſich von ihm in den Philosophical Transactions und in den Memoiren der Societät zu Mancheſter.

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogiſtons.

wan handelte ſeinen Gegenſtand in dreizehn Abſchnitten vollſtändig ab, jede Frage, die hierbei zu berückſichtigen war, berührend. In dem erſten Abſchnitte gab er Notizen über die Gaſe, weil mit dem Studium dieſer Körper die Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Theorie eng verbunden war (weßhalb man auch damals die Anhänger derſelben manchmal als Pneumatiker bezeichnete), und namentlich über ihr ſpecifiſches Gewicht; im zweiten handelte er von der Conſtitution der Säuren und den Verſuchen, welche man über die Zerlegung und Wiederherſtellung des Waſſers angeſtellt hatte; im dritten bis achten von der Schwefelſäure, der Salpeterſäure, der Salzſäure, dem Königswaſſer, der Phosphorſäure und der Kleeſäure; in dem neunten von der Verkalkung und Reduction der Metalle und der Erzeugung der fixen Luft (welche nach ihm in allen Metallkalken enthalten ſein ſollte, vergl. Seite 156); im zehnten von der Auflöſung der Metalle; im elften von den Metallfällungen; im zwölften von dem Unterſchiede zwiſchen Stahl und Eiſen; im dreizehnten zog er ſeine Folgerungen zu Gunſten des Phlogiſtons. — Lavoiſier übernahm es mit mehreren ſeiner Anhänger, dieſe letzte Vertheidigung der Phlogiſtontheorie zu widerlegen; in franzöſiſcher (1788) und engliſcher (1789) Sprache erſchien Kirwan's Buch mit einem Commentar, welcher die größere Naturgemäßheit der neueren Anſichten im Vergleich zu den von Kirwan angenommenen in das klarſte Licht ſetzen mußte. Lavoiſier ſelbſt bearbeitete die Einleitung und den 2ten, 3ten und 11ten, Berthollet den 4ten, 5ten und 6ten, Guyton de Morveau den 7ten und 13ten, Fourcroy den 8ten, 9ten und 10ten, Monge den 12ten Abſchnitt, und der Zweck ihrer Widerlegung wurde vollkommen erreicht. Kirwan ſelbſt konnte nicht länger den von ſeinen Gegnern beigebrachten Gründen widerſtehen, und 1792 erklärte er offen, daß er jetzt ſeiner Ueberzeugung nach Anhänger des antiphlogiſtiſchen Syſtems ſei. »Nach zehnjähriger Anſtrengung,« ſchrieb er an Berthollet, »lege ich die Waffen nieder und gebe das Phlogiſton auf. Ich ſehe jetzt klar ein, daß keine einzige bewährte Erfahrung die Hervorbringung von fixer Luft aus Waſſerſtoff« (Phlogiſton) »und Sauerſtoff bezeugt, und unter dieſen Umſtänden iſt es unmöglich, das phlogiſtiſche Syſtem länger aufrecht zu halten.« Doch gewöhnte ſich Kirwan nie ganz in den Geiſt der neueren Theorie hinein; die Bemerkungen, welche er 1800 gegen die Nomenclatur der Antiphlogiſtiker machte, zeigten deutlich, daß er ſich von den ſo lange gehegten älteren Anſichten nicht ganz losreißen konnte.

Nur Priestley hielt standhaft an der einmal gefaßten Meinung fest. Nachdem er von Lavoisier's ersten Arbeiten an sich gegen die von diesem aufgestellten Ansichten ausgesprochen hatte, unterließ er selbst noch nach seiner Auswanderung, in hohem Alter, nicht, die Phlogistontheorie zu vertheidigen; aus seiner Zurückgezogenheit in Amerika richtete er 1796 seine Considerations on the doctrine of phlogiston and the composition of water »an die noch lebenden Verfasser der Antworten an Kirwan«. Wohl fühlte er damals, daß in der öffentlichen Meinung die Phlogistontheorie aufgegeben war; unter den vielen berühmten Chemikern der damaligen Zeit konnte er als Anhänger seiner Ansichten nur Crell*), Westrumb und J. F. Gmelin aus Deutschland, Keir und einige andere weniger bekannte Chemiker aus England nennen; zu diesen kamen noch De la Metherie, Sage und Baumé in Frankreich, und auch von diesem Häufchen dem Phlogiston treu Gebliebener gingen bald einige zu der andern Theorie über. Was Priestley wollte, war, daß die Vertreter des antiphlogistischen Systems nicht im Gefühl ihres Sieges alle Einwürfe, die man ihnen noch machen könne, ignoriren sollten. »Behandelt mich nicht nach Art Robespierre's,« sagte er, »ertragt mit Geduld eine chemische Vendée. Antwortet mir, überzeugt mich und mißbraucht eure Gewalt nicht.« Aber ehe noch die Gelehrten, an welche diese Aufforderung gerichtet war, ihr entsprachen, beantwor-

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

*) Lorenz von Crell war geboren 1744 zu Helmstädt; längere Zeit wirkte er als Bergrath und Professor an der Universität seiner Vaterstadt; er starb zu Göttingen 1816. Ausgezeichnet viel für die Verbreitung chemischer Kenntnisse in Deutschland leistete er durch seine journalistische Thätigkeit; nicht nur die neueren Entdeckungen (unter welchen er jedoch die antiphlogistische Theorie beharrlich bestritt), sondern auch die älteren besseren chemischen Abhandlungen, welche in den Schriften gelehrter Gesellschaften zerstreut standen, theilte er mit großem Fleiße mit. Von ihm herausgegeben wurden: »Chemisches Journal« (6 Thle. 1778—1781); »die neuesten Entdeckungen in der Chemie« (13 Theile. 1781—1784); »Chemisches Archiv« (2 Theile. 1783); »Neues chemisches Archiv« (8 Bde. 1783—1791); »Neuestes chemisches Archiv« (1798); »Chemische Annalen« (40 Bde. 1784—1803); »Beiträge zu den chemischen Annalen« (6 Thle. 1785—1799); »Auswahl vorzüglicher Abhandlungen aus den französischen Annalen der Chemie« (1801). Auch viele selbstständige Werke machte Crell in Deutschland durch Uebersetzungen heimisch; durch ihn wurden Kirwan's Schriften, Black's Vorlesungen über Chemie, Crawford's Untersuchungen über die Wärme u. a. bei uns bekannt.

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

tete schon Adet, damals französischer Gesandter in Nordamerika, die Einwürfe von Priestley, und die Pariser Chemiker brauchten, statt einer Vertheidigung ihrer Ansichten, nur einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften zu geben, welcher 1798 von Berthollet und Fourcroy dem Nationalinstitut erstattet wurde. Er war mit vieler Courtoisie abgefaßt; man war seiner Sache sicher, und während früher die Gegner der antiphlogistischen Theorie oft großartiger abgefertigt worden waren, verfuhr man jetzt glimpflich mit dem letzten Vertheidiger der Phlogistontheorie und bezeichnete diese, da die Sache als abgemacht betrachtet werden konnte, nur als eine doctrine un peu chancelante. Diese Beantwortungen befriedigten Priestley nicht; eine neue Schrift von ihm: the doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, erschien 1800; er sagte hier, das gegen ihn Vorgetragene habe ihn noch nicht überführt, doch habe er darauf in der neuen Schrift Rücksicht genommen, er wünsche aber den Franzosen, daß ihre politische Revolution von festerer Dauer sein möge, als es von ihrer chemischen zu erwarten sei. Die Gründe, welche er in diesen beiden Arbeiten für das Phlogiston geltend zu machen suchte, beziehen sich hauptsächlich auf die Hervorbringung einer brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag. Gegen die antiphlogistische Theorie warf er ein, daß nach ihr unter diesen Umständen nur Kohlensäure entstehen dürfe; er selbst erklärte die Bildung des brennbaren Gases aus der Einwirkung des seiner Meinung nach in den Oxyden enthaltenen Wassers auf die Kohle, wo phlogistisirtes Wasser (Wasserstoff) als brennbare Luft entwickelt werde (vergl. Kohlenoxyd); die Zusammensetzung des Wassers erkannte er nicht an, gestützt darauf, daß sich hier immer Salpetersäure (von beigemengtem Stickgas) bilde, welche er als das Hauptproduct des Verbrennens von Wasserstoffgas in Sauerstoff betrachtete (vergl. Wasser). — Zum letzten Male sprach sich Priestley zu Gunsten des Phlogistons 1802 in einer englischen Zeitschrift, dem Monthly Magazine, aus, und so kann man wohl sagen, daß er die Stahl'sche Theorie, wiewohl vergeblich, doch rastlos bis zu seinem Tode (1804) vertheidigt hat.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Es trat inzwischen wirklich ein, was einer der ersten Anhänger Lavoisier's in England, Lubbock, schon 1784 in seiner Dissertatio de Principio sorbili seu communi mutationum chemicarum causa geurtheilt und vorausgesagt hatte: Sequentem, maximi in chemia momenti, conclusionem stabilire liceat. Quod nullum a corpore combustibili, comburendo,

aufugiat principium; quod nullum, quale perhibitum fuerit Phlogiston, in natura existat; quod Phlogiston mera sit contemplatio, mera qualitas, quae, si nunquam vixisset Stahlius, ipsa vitam fortasse nunquam, nunquam corporis dotes et honores fuerit assecuta. Sed quamvis hoc principium, hoc instrumentum, quod chemiae et chemicis, ob universum suum imperium, adeo commodum fuerit, falsum, et meram contemplationem, esse demonstretur; quamvis eadem haec contemplatio omnia in chemia confuderit, et rebus, aliter satis perspicuis, multum obscuri intulerit; tamen eandem, quae tam distinctis, tam apte ementitis fuco coloribus, veritatis ipsius speciem potis fuerit aemulari, sero nunc demum morti cedere, sine admiratione, nedum dolore, quis possit? Pace dulci quiescat, et longa et aeterna oblivionis nocte decenter et silenter reponatur. Dieſes Urtheil iſt übrigens zu hart, was den Werth, den die Phlogiſtontheorie für ihre Zeit hatte, betrifft; in dem erſten Theile, Seite 264 ff., habe ich ſchon beſprochen, wie fördernd die Aufſtellung dieſer Theorie der Ausbildung unſerer Wiſſenſchaft geweſen iſt, wie ſie ein nothwendiges Zwiſchenglied war, vermittelſt deſſen man von den früheren noch irrigeren Meinungen zu einem richtigeren Verſtändniß der Verbrennung und Verkalkung gelangte.

Sturz der phlogiſtiſchen Theorie.

Allgemein angenommen wurde alſo jetzt, daß die Metalle chemiſch unzerlegbare Körper ſind, daß Verkalkung Vereinigung der Metalle mit Sauerſtoff iſt; daß die Verbrennung in der Verbindung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff beſtehe, und daß die Feuererſcheinung dabei auf dem Freiwerden latenter Wärme aus dem Sauerſtoffgas beruhe. Wir wollen jetzt noch Einiges darüber angeben, wie ſich die Kenntniſſe über dieſe einzelnen Anſichten ſeit Lavoiſier erweiterten und berichtigten.

Weitere Ausbildung der antiphlogiſtiſchen Theorie.

Lavoiſier begnügte ſich nicht damit, die qualitative Conſtitution der Metalloxyde feſtzuſtellen, ſondern er ſuchte auch ihre quantitative Zuſammenſetzung zu ermitteln. In Bezug hierauf ſtellte er nur wenige eigene Verſuche an; er benutzte vielmehr die Reſultate von Bergman's Verſuchen über die Metallfällungen, von denen wir Seite 143 f. geſprochen haben, und rechnete ſie nach ſeinen Anſichten um. Bergman's Meinung, die Menge des fällenden und des gefällten Metalls enthalten eine gleiche Quantität Phlogiſton, ging nach Lavoiſier's Syſtem in den Satz über, daß die Menge des fällenden und des gefällten Metalls gleich viel Sauerſtoff be-

Lavoiſier's Unterſuchung der Zuſammenſetzung der Oxyde.

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

dürfen, um mit ihm vereinigt sich in Säuren lösen zu können. Indem also Lavoisier aus Bergman's Versuchen berechnete, wie viel von den verschiedenen Metallen mit einer gleichen Quantität Sauerstoff sich zu Oxyden vereinigen, also den relativen Sauerstoffgehalt der verschiedenen Oxyde ermittelte, und indem er weiter für Ein Oxyd, das Queckſilberoxyd, den absoluten Sauerstoffgehalt bestimmte, konnte er 1785 die Aufstellung einer Tabelle für die Zusammensetzung der Oxyde versuchen. Doch berücksichtigte er dabei, daß ein Metall manchmal sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu vereinigen fähig ist, daß das Eisen z. B. in Schwefelsäure aufgelöst mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als wenn man es in Sauerstoffgas verbrennt; deßhalb gab er für mehrere Metalle verschiedene Quantitäten Sauerstoff an, die ihnen zutreten können. Von seinen Bestimmungen will ich hier einige mittheilen, welche auf Oxyde gehen, für die eine Vergleichung mit unserer jetzigen Kenntniß der Zusammensetzung statthaft ist; für mehrere von ihm angegebene Metalle läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der jetzt davon bekannten Oxydationsstufen mit den von ihm gemeinten zu vergleichen sei. Ich füge die richtige Zusammensetzung zur Würdigung seiner Bestimmungen bei.

Es verbinden sich 100 Theile Metall mit Sauerstoff

nach Lavoisier:

Eisen	27	29,5 (Oxydul)
	37	39,3 (Oxyd-oxydul)
Kupfer	16	12,6 (Oxydul)
	36	25,3 (Oxyd)
Zink	19	24,8
Zinn	14	13,6 (Oxydul)
	23,5	27,2 (Oxyd)
Silber	10,8	7,4
Wismuth	9,6	11,3
Queckſilber	8,0	7,7
Blei	4,47	7,7 (Oxyd)
	14,19	10,3 (Mennige)

Diese ersten Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung von Oxyden wurden bald erweitert, und directere Bestimmungen ausgeführt. Doch war es erst Proust, welcher mit der Erkenntniß der constanten Proportionen die Gewichtsverhältnisse der Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff genauer feststellte (vergl. II. Theil, Seite 368).

Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie.

Die Ansicht, daß die Metalle chemisch einfache Körper seien, erhielt sich seit Lavoisier, und nur selten tauchten Ideen auf, nach welchen ihre Zusammengesetztheit wahrscheinlicher wäre. Gay-Lussac's und Thénard's Meinung (1808), daß die Alkalimetalle Wasserstoffverbindungen seien, erweckten in mehreren Chemikern wieder die Ansicht, es sei doch möglich, daß alle Metalle Wasserstoffverbindungen seien, und daß ihr Wasserstoffgehalt sich als Gehalt an Phlogiston deuten lasse; die Alkalimetalle wären hiernach Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff (Phlogiston), welcher durch Wasser ausgetrieben würde; die Metalle wären Verbindungen von Metallkalken mit Wasserstoff; dieser vereinigte sich bei der Verkalkung mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit dem Metall verbunden bliebe, und es als Oxyd erscheinen ließe; Cavendish's Ansicht (Seite 157) wäre gerechtfertigt. H. Davy selbst verwarf diese phlogistische Anschauungsweise nicht unbedingt; in einer späteren Note zu der Vorlesung, in welcher er 1807 die Entdeckung der Alkalimetalle veröffentlichte, sagte er: »Es würde sich unstreitig eine chemische Theorie vertheidigen lassen, welche annähme, daß die Metalle aus unbekannten Basen und aus der im Wasserstoff befindlichen Materie bestehen, und daß Metalloxyde, Alkalien und Säuren Zusammensetzungen solcher Basen mit Wasser sind. In dieser Theorie würde man aber mehr unbekannte Principien als in der allgemein herrschenden annehmen müssen, und sie würde minder klar und minder elegant sein. Als ich bei meinen ersten Versuchen über die Destillation der Basis von Kali« (wo Feuchtigkeit zugegen war, und Oxydation stattfand) »stets Wasserstoffgas sich entwickeln sah, wurde ich veranlaßt, die phlogistische Hypothese mit den neuen Thatsachen zu vergleichen, und ich fand, daß sie sich ihnen ohne Schwierigkeit anpassen läßt. Genauere Untersuchungen bewiesen mir indeß in der Folge, daß in den Fällen, in welchen ein brennbares Gas erscheint, etwas Wasser oder ein anderer Körper, in welchem man Wasserstoff annimmt, gegenwärtig war.« Davy behielt auch Recht gegen Gay-Lussac und Thénard, welche die phlogistische Hypothese, wie sie Davy nannte, vertheidigten (vergl. die Geschichte des Kaliums), und diese Letzteren traten ihm 1810 bei. Von jener Zeit an ist über die Unzerlegbarkeit der eigentlichen Metalle für die jetzigen chemischen Hülfsmittel kein Zweifel mehr aufgekommen, und die Zusammengesetztheit eines den Metallen ähnlichen Körpers, des Ammoniums, ist nicht weiter mit Erfolg als Anhaltspunkt zu Schlüssen über die Constitution der Metalle versucht worden.

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Die von Lavoisier aufgestellte Definition der Verbrennung, daß sie die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff sei, und die Erklärung, welche er über die Entstehung der Feuererscheinung gab, daß sie von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases herrühre, unterlag bald Berichtigungen. Wie noch die Chemiker des 17. Jahrhunderts (vergl. Seite 108) alle Verbrennung als auf Abscheidung des Schwefels beruhend betrachtet hatten: ubi ignis et calor, ibi sulphur, — so betrachteten die Antiphlogistiker zuerst alle Verbrennung als auf Verbindung mit Sauerstoff beruhend, und ihre Meinung konnte ausgedrückt werden: ubi ignis et calor, ibi oxygenium. Man nahm aber bald wahr, daß Körper verbrennen, ohne daß sie sich mit Sauerstoffgas in Berührung befinden. Daß die Metalle bei ihrer Vereinigung mit Schwefel auch ohne Zutritt von Sauerstoff eine Feuererscheinung zeigen, bewiesen die holländischen Chemiker Deiman, Paets van Troostwyck, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh 1793. Die Feuererscheinung, welche Bittererde mit Schwefelsäure zeigt, ohne daß dabei eine Oxygenation stattfindet, hatte Westrumb schon 1784 bemerkt. Die Verbrennung, welche viele Metalle in Chlorgas zeigen, entdeckte derselbe 1789, und nachdem das Chlor seit 1810 als sauerstofffrei erkannt wurde, war damit ein neuer Beweis gegen die Richtigkeit der Lavoisier'schen Definition der Verbrennung gewonnen. So wurden noch mehr Beispiele bekannt, welche darthaten, daß Verbrennung nicht ausschließlich die Vereinigung mit Sauerstoff begleitet, sondern daß sie bei der Verbindung auch anderer Körper, welche große Affinität zu einander haben, stattfinden kann, und schon 1803 erklärte Berthollet in seiner Statique chymique: Si le dégagement de la lumière ne diffère de l'élimination du calorique que par les circonstances de l'émission, on ne doit pas être surpris qu'il puisse être dû à des causes très-différentes; sa source la plus ordinaire est la combinaison de l'oxygène avec quelque substance inflammable, mais d'autres combinaisons et la compression même d'une substance peuvent la produire; il suffit qu'il se fasse sous certaines conditions un changement dans la proportion du calorique d'un corps ou d'un système de corps. — Aber auch die Ansicht wurde bald berichtigt, die Hitze bei der Verbrennung stamme von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases, oder allgemein davon, daß die specifische Wärme des Verbrennungsproductes geringer sei, als die seiner Bestandtheile im unver-

bundenen Zustande. Die genaueren Versuche über die specifische Wärme der Gasarten und der Dämpfe, über welche zu berichten der Geschichte der Physik zusteht, haben das Irrige dieser Ansicht dargethan; eine bessere Erklärung der Licht- und Wärmeerscheinung, die bei der Verbrennung auftritt, versuchte man in den elektrochemischen Theorien, welche in ihrer Aufstellung durch H. Davy und Berzelius bereits im II. Theil, Seite 334 ff., besprochen wurden, wohin ich zurückverweise.

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Mit der schärferen Bestimmung, welche Körper als einfache zu betrachten seien, und mit der Wahrnehmung, daß die verschiedenartigsten Körper eine Feuererscheinung bei ihrer Verbindung zeigen können, trat immer mehr die Ansicht zurück, daß alle verbrennlichen Körper diese gemeinsame Eigenschaft dem gemeinsamen Gehalt an Einem ponderablen Bestandtheil verdanken. Noch in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts machte man Hypothesen über die Möglichkeit, daß in allen verbrennlichen Substanzen Wasserstoff enthalten sei; Davy's Ansicht darüber habe ich vorhin (Seite 167) mitgetheilt; van Mons sprach sich geradezu dafür aus, auch Döbereiner schien sich, vorsichtiger, dazu hinzuneigen. Diese Hypothesen haben sich nicht bestätigt, doch aber ist die Ansicht noch immer vorherrschend, in dem Gehalt an Einem Princip, wenn auch nicht an Einem wägbaren Bestandtheil, sei die Verbrennlichkeit begründet; elektropositive Elektricität nimmt man in allen den Substanzen an, die vorzugsweise als verbrennliche bezeichnet werden. Diese Annahme ist, bis jetzt, das letzte Resultat, das aus einer Anschauungsweise hervorgeht, welche seit tausend Jahren in der Chemie herrscht, welche bald allein die Erklärungen bedingte, und die Phlogistontheorie hervorrief, bald vor anderen Untersuchungsweisen zurücktrat: daß nämlich Körper, welche dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wahrscheinlich Einen gemeinsamen wägbaren Bestandtheil, oder doch Ein gemeinsames unwägbares Princip, enthalten.

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

Wir haben in dem Vorhergehenden Alles zusammengestellt, was mit der historischen Betrachtung der Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung im nothwendigsten Zusammenhange steht. Um die Entwicklung einzelner Lehren vollständiger einzusehen, sind die Abschnitte über einige Gegenstände (Sauerstoff z. B., Wasser u. a.) noch zu vergleichen,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

deren Geschichte hier schon ausführlicher zu entwickeln der übersichtlichen Darstellung noch mehr Hindernisse in den Weg gelegt hätte, als aus der Menge und der Verschiedenheit von Material, das hier nothwendig Berücksichtigung finden mußte, ohnehin schon hervorgehen. So verschieden sind in der That die Gegenstände, deren Bearbeitung zur Ausbildung unserer jetzigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung wesentlich beitrug, daß zur Erlangung eines klaren Ueberblickes über die früher gehegten Meinungen und ihren Zusammenhang unter einander eine kurze Rückerinnerung an das, was wir eben zusammenstellten, nothwendig erscheint.

Ueber die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Meinungen über die Verbrennung und das Feuer erinnerten wir zuerst daran, daß bei den Alten dieser Vorgang als eine Abscheidung der elementaren Feuermaterie betrachtet worden zu sein scheint (Seite 102). Die damit gegebene Idee, daß das Feuer etwas Substantielles sei, bleibt nun lange bei den Alchemisten und den Chemikern; von diesen wird die Ansicht aufgestellt, in den analogen verbrennlichen Körpern sei ein gemeinsames Princip der Verbrennlichkeit enthalten, und zwar in den Metallen Schwefel (zuerst bei Geber, Seite 104), in dem Schwefel und ähnlichen Stoffen ein Bestandtheil, welcher als oleum oder pinguetudo bezeichnet wurde (Seite 106 ff.). Auf der Abscheidung dieses Principes, nahm man an, beruhe die Verbrennung. — Die Ansicht, daß die Verbrennung in einer Abscheidung des in der verbrennlichen Substanz enthaltenen Schwefels bestehe, bekämpfte Kunkel (Seite 108), und auch Becher, welcher zuerst in allen verbrennlichen Stoffen, den metallischen und den nicht metallischen, ein und dasselbe Princip der Verbrennlichkeit annahm und als terra pinguis bezeichnete (Seite 108). Kunkel ging auch von der Annahme ab, daß das Feuer etwas Substantielles sei, was zu derselben Zeit ungefähr auch van Helmont (Seite 124) und Newton (Seite 125) bestritten. Becher betrachtete die Verbrennung nur als einen Zustand der feinsten Zertheilung (Seite 108), legte aber doch der Feuermaterie Gewicht bei (Seite 121), und betrachtete sie also als etwas Körperliches, wie dies auch Boyle (Seite 122), N. Lemery (Seite 123) und Homberg (Seite 124) thaten. — Stahl betrachtete die Feuererscheinung bei der Verbrennung als einen bloßen Bewegungszustand des sich ausscheidenden Phlogistons, welches er nicht für identisch mit der Feuermaterie hielt (Seite 138 und 112), und auch Boerhave erklärte

die Feuererscheinung nur aus der durch die zum verbrennenden Körper hinzuströmende Luft hervorgebrachten starken Bewegung der kleinsten Theilchen des ersteren (Seite 139). Die Ansicht, daß die Verbrennung auf Abscheidung des Phlogistons beruhe, erhielt sich bis gegen 1780; und die schon lange erkannte Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung (Seite 130 ff.) wurde als eine nur passive angesehen, insofern die Luft das entweichende Phlogiston aufnehme (Seite 137 f. und 140); Hooke's und Mayow's (Seite 133 f.) früher geäußerte Ansichten, daß ein Theil der Luft bei der Verbrennung besonders thätig sei und sich dabei mit dem verbrennlichen Körper verbinde, blieben unbeachtet. Von 1772 an suchte Lavoisier zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerstoff bestehe (Seite 144 ff.), und leugnete die Existenz des Phlogistons. Viele Chemiker indeß betrachteten noch die Abscheidung dieses Körpers — welchen einige auch wieder für identisch mit der Feuermaterie (Seite 142) und andere zwar für substantiell, aber negativ schwer (Seite 148 ff.) hielten — als die Ursache der Verbrennung, und stellten viele sich widersprechende Ansi ten auf (Seite 155 ff.), bis trotz heftiger Vertheidigung der phlogistischen Lehre (Seite 146 ff. und 161 ff.) die Lavoisier'schen Ansichten allgemein angenommen wurden, wonach die Verbrennung in der Verbindung mit Sauerstoffgas besteht, und die Feuererscheinung durch die dabei freiwerdende latente Wärme dieses Gases hervorgebracht wird. Daß Lavoisier's Definition der Verbrennung nicht ganz richtig sei, ging bald daraus hervor, daß man Verbrennungen constatirte, wobei Sauerstoff nicht mitwirkt (Seite 168), und an die Stelle der antiphlogistischen Erklärungsweise der Verbrennung trat die elektrochemische (Seite 169).

Ueber die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Metalle betrachteten wir zuerst das allmälige Bekanntwerden derselben (Seite 91 f.) und die vermeintliche Darstellung neuer Metalle (Seite 92 f.), den Grund ihrer Benennung (Seite 93), wie man sie definirte (Seite 94) und eintheilte (Seite 94 ff.). Sodann untersuchten wir die Ansichten über ihre Erzeugung und Zusammensetzung. Daß die Metalle sich noch stets bilden, scheinen die Römer schon geglaubt zu haben (Seite 97), und vertheidigten Tachenius und Becher (Seite 110); Stahl bestritt es bereits mit Erfolg (Seite 114). In Bezug auf die Zusammensetzung der Metalle nahm Geber Schwefel und Queck-

Ueber die Metalle.

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Metalle.

silber als ihre Bestandtheile an (Seite 97 f.), worin ihm alle Chemiker bis zum 14. Jahrhundert folgen (Seite 99), während die des 15. und 16. noch außerdem Salz als Bestandtheil der Metalle betrachten (Seite 99 f.); daß Queckſilber in ihnen enthalten ſei (welche Annahme ſich nicht vor Geber zurückverfolgen läßt, Seite 98) und ſich aus ihnen gewinnen laſſe, wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts von vielen Chemikern angenommen (Seite 100 ff.). Boyle beſtritt die Zuſammenſetzung der Metalle aus Queckſilber, Schwefel und Salz (Seite 100), und Kunkel, daß Schwefel in ihnen enthalten ſei (Seite 108); Becher ſtellte die Anſicht auf, daß ſie aus verſchiedenen einfachen Erden beſtehen, deren eine bei der Verkalkung abgeſchieden werde, bezeichnete dieſe Beſtandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Queckſilber und Salz oder Erde (Seite 109 f.). Stahl gründete ſodann die lange herrſchend gebliebene Theorie, daß die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiſton beſtehen (Seite 111 ff). Abweichende Meinungen über dieſen Gegenſtand äußerten Fr. Hoffmann (Seite 115 f.) und Boerhave (Seite 116 f.), aber Stahl's Lehre wurde die allgemein angenommene; den Zuſtand ihrer weiteſten Ausbildung erlangte ſie um 1770 (Seite 141 ff.). Sie wurde durch Lavoiſier geſtürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete (Seite 146), und deſſen Meinung gegen die der letzten Phlogiſtiker die Oberhand behielt, welche Waſſerſtoff, der mit Phlogiſton identiſch ſei, in den Metallen nachweiſen wollten (Seite 153 f. und 161 ff.). Spätere Verſuche, einzelne Metalle als Waſſerſtoffverbindungen zu betrachten (Seite 167 und 169), blieben ohne Einfluß auf die Wiſſenſchaft.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Die Oxyde oder Metallkalke erkannte man ſchon früh als Körper, welche den gewöhnlichen Verbrennungsproducten analog ſeien (Seite 103). Die Anſicht, die Verkalkung beruhe auf einer Zerſetzung des Metalls, darauf, daß ſich etwas aus dem Metall ausſcheide, findet ſich ſchon bei den Alten (Seite 104); Geber lehrte namentlich, ſie beruhe auf der Verjagung des ſchwefligen Principes der Metalle oder ihrer Feuchtigkeit (Seite 104), worin ihm die Chemiker bis zu Libavius beiſtimmen (Seite 105 f.). Auch nach Becher ſollte die Verkalkung auf der Abſcheidung des brennbaren Beſtandtheils der Metalle beruhen (Seite 108 f.), worauf Stahl die Metallkalke als eigenthümliche erdige Körper betrachtete, welche, mit Phlogiſton verbunden, die Metalle conſtituiren (Seite 111 ff.). Fr. Hoffmann im Gegentheil ſah die Verkalkung an als eine Vereinigung der Metalle mit einem ſauren

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Wesen (Seite 115 f.), und Boerhave leugnete, daß in den Metallen erdartige Bestandtheile enthalten seien (Seite 117). Doch blieb Stahl's Ansicht herrschend, daß Verkalkung Abscheidung des Phlogistons aus den Metallen sei; verschiedene Meinungen aber bildeten sich aus, in was der Unterschied der Metallkalke unter sich begründet sei (Seite 142 f.). — Früher waren indeß schon viele Beobachtungen über eine Erscheinung gemacht worden, deren nähere Untersuchung später Stahl's Theorie stürzte. Geber schon und viele Chemiker nach ihm hatten die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beobachtet, und dafür verschiedene Erklärungen gegeben (Seite 119 f.), unter welchen die Ansicht, daß ponderable Feuermaterie sich dabei mit den Kalken verbinde, bedeutende Autoritäten, wie Becher, Boyle, Lemery u. A., für sich erhielt (Seite 121 ff.). Stahl erklärte die Erscheinung gar nicht, ob er sie gleich wohl kannte (Seite 126 f.), und nach ihm häuften sich wieder die verschiedenartigsten Ansichten über ihre Ursache (Seite 127 ff.). Daß diese Gewichtszunahme durch die Absorption von Luft verursacht werde, bewies schon Rey (Seite 131 ff.) und später Mayow, ohne daß dies jedoch anerkannt wurde, obgleich auch Boyle's Versuche (Seite 136 f.) und später Hales', Beccaria's (Seite 140) und Priestley's (Seite 144) Versuche darauf hinwiesen. Erst durch Lavoisier wurde außer Zweifel gesetzt, daß die Verkalkung in einer Verbindung der Metalle mit Sauerstoff besteht (Seite 145 f.), was auch aus Scheele's Versuchen hervorging (Seite 146); Lavoisier zuerst suchte auch die quantitative Zusammensetzung der Oxyde zu ermitteln (Seite 165 f.). Die Discussion über diesen Gegenstand, ob Verkalkung in der Aufnahme von Sauerstoff oder in der Abscheidung von Phlogiston bestehe, fällt mit der über die Existenz des Phlogistons zusammen.

Auf die Verkalkung der Metalle durch Säuren wurde zuerst von den Alchemisten aufmerksam gemacht (Seite 152); Bergman bewies, daß sich alle Metalle nur als Kalke mit den Säuren verbinden (Seite 79 f.), und daß sie aus diesen Auflösungen durch Alkalien meist als Hydrate gefällt werden.

Ueber das Phlogiston.

Die Untersuchungen über das Phlogiston führten uns zurück in die frühesten Zeiten, wo man bereits ein besonderes Princip der Verbrennlichkeit, was mit der Feuermaterie selbst identisch sei, in den verbrennlichen Körpern annahm (Seite 102). Dieses Princip bezeichnete man später als Schwefel in den Metallen (Seite 104 ff.), als Fettigkeit in anderen verbrennlichen Körpern (Seite 106 ff.). Die erstere Ausdrucksweise wurde besonders allgemein,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über das Phlogiston.

so daß man jeden verbrennlichen Körper als einen schwefelhaltigen betrachtete, was Kunkel bestritt (Seite 108). Becher nahm zuerst in allen verbrennlichen Dingen einen und denselben Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit an (Seite 108 f.), und Stahl bestimmte diesen genauer unter der Bezeichnung Phlogiston (Seite 112). Stahl's Theorie wurde bald angenommen (Seite 114), obgleich einige Naturforscher, und namentlich Buffon (Seite 118), sich gegen die Voraussetzung eines als Phlogiston zu benennenden Elements erklärten; und für so begründet wurde die Existenz des Phlogistons angesehen, daß Bergman sogar den Gehalt der verschiedenen Metalle an ihm ermitteln zu können glaubte (Seite 143 f.). Der Glauben an die Existenz des Phlogistons wurde erschüttert, als Bayen fand, daß gewisse Metallkalke ohne irgend einen Zusatz reducirt werden können (Seite 145 f.), da doch die Anhänger des Phlogistons die Reduction nur als eine Verbindung des Metallkalkes mit Phlogiston betrachteten; und vollkommen widerlegt wurde er durch die genauere Beachtung des Umstandes, daß ein Körper in allen Fällen schwerer wird, wo er nach der Meinung der Phlogistiker Phlogiston verlieren soll. Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen einige Chemiker an, das Phlogiston habe eine negative Schwere; auch diese Annahme leitete sich von früheren philosophischen und scholastischen Lehren her, und wurde erst nach längerem Streite widerlegt (Seite 148 bis 151). Andere Phlogistiker suchten den Vorwurf zu entkräften, daß man das Phlogiston nur voraussetze, aber nicht durch directe Darstellung nachweisen könne, und suchten es in bestimmten Substanzen zu finden (Seite 151 ff.), wo namentlich die Ansicht vertheidigt wurde, das Phlogiston sei mit dem Wasserstoff identisch. Diese Lehre, von Cavendish und Kirwan (Seite 153) aufgestellt, wurde besonders von dem Letztern und von Priestley verfochten (Seite 161 ff.). Lavoisier's Ansicht, daß das Phlogiston nicht existire und seine Annahme unrichtig sei, wurde zwar von Stahl's Anhängern heftig bekämpft (Seite 146 ff.), und die Phlogistontheorie selbst sehr verschiedenartig abgeändert, um sie mit den neueren Entdeckungen in Einklang zu bringen (Seite 155 ff.), allein das antiphlogistische System behielt, Kirwan's und Priestley's hartnäckiger Vertheidigung (Seite 161 ff.) ungeachtet, die Oberhand (Seite 160 und 164), und in unserem Jahrhundert sind nur selten Ansichten ausgesprochen worden, welche an die Annahme des Phlogistons noch erinnern.

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung.

Die genauere Untersuchung der atmosphärischen Luft, die Unterscheidung anderer Gasarten von ihr und das Studium ihrer Eigenschaften haben eigentlich der Chemie ihren jetzigen Charakter gegeben; diejenige Richtung in der Chemie, welche das jetzige Zeitalter einleitete, wurde als die pneumatische unterschieden, weil der Umsturz der Phlogistontheorie, die Geltendmachung des antiphlogistischen Systems, außer auf der Berücksichtigung der Quantitätsverhältnisse bei den chemischen Processen, vorzüglich auf der genaueren Erkenntniß der Gasarten beruhte.

Sehr spät erst wurden die Gase Gegenstand genauerer Forschung, und lange dauerte es, bis man nur an die Existenz von Gasen, die von der gemeinen Luft wesentlich verschieden seien, glaubte; lange Zeit gaben die Metalle und ihre Verbindungen die hauptsächlichsten Gegenstände ab, an welchen chemische Untersuchungen angestellt wurden, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts das Studium der verschiedenen Gasarten die allgemeine Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog, wo denn auch in kurzer Zeit eine große Menge derselben entdeckt und die wichtigsten unter ihnen bald ihrer chemischen Natur nach genauer erkannt wurden.

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

Sehr dürftig war die Kenntniß der luftförmigen Körper in älterer Zeit. — Vielen Philosophen galt schon vor Plinius die Luft, wie auch das Feuer, als ein leichtes Element, welches den damaligen Begriffen gemäß nach oben strebe, während die Erde und das Wasser schwere Elemente seien, d. h. ein Bestreben haben, sich nach unten hin zu bewegen. Doch nahm

Kenntniſſe der Alten über luftförmige Körper.

man an, die Luft könne an der Bildung von Körpern Antheil nehmen, in ihre Miſchung eingehen. Während aber nach dieſen Anſichten Viele der Luft die Schwere abſprachen, ſcheinen Andere aus derſelben Zeit ſie als ſchwer, als einen Druck nach unten ausübend, betrachtet zu haben; ſo wenigſtens ſcheint ſchon Vitruvius das Aufwärtsſteigen des Waſſers in Pumpen zu erklären. Was die chemiſchen Eigenſchaften der gasartigen Körper angeht, ſo liegt hierüber aus jener frühen Zeit wenig vor; daß die Luft zur Unterhaltung des Feuers nothwendig iſt, war erkannt; daß luftartige Stoffe von denen der gemeinen Luft verſchiedene Eigenſchaften haben können, hatte man gleichfalls bemerkt; ſo ſpricht Plinius davon, daß an manchen Orten erſtickende, an anderen brennbare Luftarten aus der Erde aufſteigen.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Die Kenntniß der Gasarten machte in den folgenden Jahrhunderten nur geringe Fortſchritte. Was die Araber darüber wußten, iſt uns wieder zweifelhaft, da den ſpäteren lateiniſchen Ueberſetzungen ihrer Schriften, was die Bedeutung einzelner Ausdrücke angeht, ſehr zu mißtrauen iſt. Bei den Abendländern wird von dem 14. bis 17. Jahrhundert jedes Gas meiſt als spiritus oder flatus bezeichnet; der erſtere Ausdruck findet ſich in gleicher Bedeutung bei Plinius, wo die aus der Erde aufſteigenden erſtickenden Gasarten als spiritus letales bezeichnet werden. Wenn die Ueberſetzer des Geber im 16. Jahrhundert des Arabers Begriff durch dieſes Wort richtig wiedergegeben haben, ſo will es faſt ſcheinen, als ob dieſer ſchon über gasartige Körper einige Kenntniß gehabt habe. In dem Eingange zu der Summa perfectionis magisterii ſpricht er von den Chemikern, in welch verſchiedener Weiſe und aus wie verſchiedenen Körpern dieſe das Mittel zur Metallveredlung darzuſtellen verſuchten, und auch de supponentibus, in spiritibus artem fore. Er ſagt hier: Sunt et alii nitentes sese in experientiis, spiritus in corporibus figere, sed eisdem delusio similiter angarias attulit et desperationem, et coacti sunt ex ea hanc scientiam non esse credere, et contra eam arguere. Est enim turbationis illorum causa, atque sedulitas, quoniam in infusione corporum spiritus ita dimittunt, nec eis adhaerent, imo asperitate ignis aufugiunt. — — Accidit similiter et quandoque delusio, quia et secum corpora ignem effugiunt, et hoc est, cum non fixi spiritus corporum profundo inseparabiliter adhaeserunt, quoniam volatilis summa superat summam fixi. — — Tota illorum probatio haec est: Si corpora vultis con-

vertere, tunc si per aliquam medicinam fieri hoc sit possibile, per spiritus ipsos fieri necesse est; sed ipsos non fixos corporibus utiliter adhaerere non est possibile; immo fugiunt et immunda relinquunt illa. Ipsos autem fixos non est possibile ingredi, cum terra facti sunt, quae non infunditur, et tamen inclusi corporibus fixi apparent, non tamen sunt. Aut ab eis recedunt ipsis manentibus, aut ambo simul confugiunt. Solche Stellen scheinen am verständlichsten zu werden, wenn man unter Spiritus Gas versteht, wie man dies auch gethan hat, allein diese Auslegung ist nothwendig ohne Einsicht in die arabischen Schriften sehr unsicher, da darunter auch Säuren oder ähnliche Körper verstanden sein können. Solche Stellen finden sich indeß bei Geber noch öfters; so z. B. sagt er in derselben Schrift, wo von der Sublimation die Rede ist: Inventio vasis aludelis est ut fingatur vas de vitro spissum, de alia enim materia non valeret, nisi forte similis esset substantiae cum vitro; solum enim vitrum et sibi simile, cum poris careat, potens est spiritus tenere ne fugiant et exterminentur ab igne.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Bei den abendländischen Alchemisten findet sich nur wenig, was für die Geschichte der Kenntnisse über die Gase im Allgemeinen von Interesse wäre; doch herrschte schon frühe die Ansicht, von der gemeinen Luft in ihren Eigenschaften abweichende luftförmige Körper seien nicht wesentlich von derselben verschieden, sondern nur in Folge von Beimischungen. Solche luftförmige Körper stellte man zwar damals noch nicht künstlich dar, allein man beachtete doch die natürlich vorkommenden, und die Eintheilung der Gasarten in zweierlei Hinsicht, in athembare und nicht athembare, und in entzündliche und nicht entzündliche, kam damals in Aufnahme. Von den in Bergwerken vorkommenden Gasarten unterscheidet Basilius Valentinus, in seinem letzten Testamente, die entzündlichen als Beiwitterung, und die erstickenden als Wettersatz, und diese Eigenschaften beruhen auf gewissen Beimischungen zu der gemeinen Luft; er sagt z. B. »das ist aber wohl zu merken, daß das Wetter darum Wetter heißet, daß es nicht eine lautere Luft ist, wie hier oben bei uns, sondern es führet immer etwas mit sich, das da dicker und dem Menschen schädlicher ist, als die Luft hier oben.«

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

Den bei chemischen Operationen sich bildenden Gasarten wurde wenig Beachtung geschenkt; nahm man auch eine Gasentwicklung wahr, so bezeichnete man diese, ohne weitere Untersuchung, als ein Hervorbrechen von Luft. So erwähnt Paracelsus der Gasentwicklung bei der Auflösung

Kenntniſſe der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

von Eiſen in Schwefelſäure. Libavius' Kenntniß der Luftarten ſchränkte ſich gleichfalls auf die erſtickenden und entzündlichen Grubenwetter ein; aufmerkſamer war Turquet de Mayerne, welcher um 1650 in ſeiner Pharmacopoea die Entzündlichkeit der aus Eiſen mit Schwefelſäure ſich entwickelnden Luft hervorhob. — Unbeachtet blieben J. Rey's ſchöne Unterſuchungen (1630); er bereits ſuchte die Anſicht, daß die Luft ſchwer ſei, durch Verſuche zu beſtätigen, da ein Gefäß, in welches man mit Kraft Luft gepreßt habe, dadurch ſchwerer werde, und im Gegentheil leichter, wenn aus ihm durch Erhitzen Luft ausgetrieben worden ſei; ebenſo behauptete er bereits, die Luft könne Verbindungen eingehen, in welchen ſie ungemein verdichtet ſei, und von ihrem Zutreten leitete er die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle ab (vgl. Seite 131 ff. dieſes Theils).

Van Helmont's Unterſuchungen.

Genauere Forſchungen über die Gaſe ſtellte gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts van Helmont an; zu dem, was in Bezug hierauf ſchon im I. Theile (Seite 121 f.) mitgetheilt wurde, wollen wir hier noch Einiges nachtragen.

Van Helmont unterſchied die luftartigen Flüſſigkeiten, welche in ihren Eigenſchaften von der gemeinen Luft abweichen, und doch auch keine Dämpfe ſind, zuerſt als Gaſe. Dieſen Namen gab er in Ermangelung eines andern; paradoxi licentia, in nominis egestate halitum illum (die ſich entwickelnde Luft) Gas vocavi, non longe a Chao veterum secretum. Woher das Wort zunächſt genommen iſt, weiß man nicht; nach Juncker, dem bekannten Schüler Stahl's, ſoll es aus Gäſcht, dem bei der Gährung entſtehenden Schaume, abgeleitet ſeien. — Die Gaſe hielt van Helmont für Subſtanzen, welche von der Luft weſentlich verſchieden ſeien; ſie ſeien namentlich dichter, allein ſie ſeien ihrerſeits weniger dicht als die eigentlichen Dämpfe. Sat mihi interim, sciri, quod Gas, vapore, fuligine, stillatis oleositatibus longe sit subtilius, quamvis multoties aëre densius. Von den Dämpfen unterſcheidet er aber die Gaſe ſehr beſtimmt, indem er die letzteren als nicht condenſirbar definirt: Gas est spiritus non coagulabilis; er wiederholt dieſes Merkmal, wo er von den Gasarten ſpricht, die er gemeinſchaftlich als Gas sylvestre bezeichnet (alle ihm bekannten, welche unentzündbar ſind, und die Flamme und das Athmen nicht unterhalten): Gas sylvestre sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile. Auf der Nichtcondenſirbarkeit beruht die Eigenſchaft der Gaſe, bei ihrer Entwicklung mit Ueberwindung aller Hinder-

niſſe ſich einen Ausweg zu verſchaffen: Gas, vasis incoërcibile, foras in aërem prorumpit; und auch die Wirkung des Schießpulvers beruht darauf: Historiam gas exprimit proxime pulvis tormentarius. Van Helmont's Unterſuchungen über Gaſe.

Van Helmont erdachte ſich keine Vorrichtung, um die Gaſe, deren Exiſtenz er beobachtete, aufzufangen und genauer zu ſtudiren. Seine Wahrnehmungen ſind deßhalb oft unvollkommen, ſeine Zuſammenfaſſungen verſchiedener Gaſe unter demſelben Namen unrichtig, wie wir dies im I. Theil (Seite 121) bereits bemerkten. Andererſeits überraſchen ſeine Angaben auch wieder theilweiſe durch ihre Richtigkeit, wie aus dem a. a. O. Berichteten hervorgeht und ſich bei der Geſchichte der einzelnen Gaſe, der Kohlenſäure namentlich, noch beſonders ergeben wird. Van Helmont erkannte die hauptſächlichſten Umſtände, wo ſich beſondere Gaſe bilden; er hebt als ſolche hervor: die Verbrennung, die Gährung, die Fäulniß, die Einwirkung von Säuren auf Metalle, kalkartige Körper u. a.

Es wurden oben die Angaben van Helmont's zuſammengeſtellt, welche über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen Aufſchluß geben. Es iſt hier noch Einiges darüber nachzutragen, weil die Anſichten über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen für die Geſchichte der Erkenntniß der erſteren von Wichtigkeit iſt. Van Helmont ſtatuirt einen Unterſchied zwiſchen Luft und Gas, und zwiſchen Gas und Dampf; er leugnet beſtimmt, daß ſich die Luft je zu Waſſer condenſiren könne (vgl. unten über die Verwandlung beider in einander), aber er glaubt, daß Gas in Dampf übergehen könne, und dieſer Dampf könne ſodann zu Flüſſigkeit werden. Die Ausdünſtung des kalten Waſſers bezeichnet er als Gas, aus warmem Waſſer ſteige Dampf (vapor) auf. Unter letzterem verſteht er, was wir Dunſt nennen, fein zertheiltes Waſſer; der vapor aber geht nach ihm in Gas über, nicht durch die Wärme, ſondern durch Kälte; die Wolken ſind Dampf, und ſie werden zu Gas (der Himmel wird heiter) bei Kälte. Gas kann aber nur wieder zu Waſſer werden, wenn es zuvor in Dampf verwandelt war; dieſe Verwandlung geht in der Atmoſphäre vor ſich, aber ſie würde vielleicht nicht eintreten, wenn nicht noch ein anderes Agens, das Blas coeli oder stellarum, thätig wäre.

Auf dieſe, nicht immer klaren, Aeußerungen über den Unterſchied zwiſchen Luft, Gas und Dampf folgen ſpäter eine Menge von Meinungen, welche die Verhältniſſe zwiſchen dieſen Körpern ſehr verſchieden deuten; noch vor fünfzig Jahren waren nicht wenige Chemiker der Anſicht, alles Gewichtige in den Gaſen ſei Waſſer, alle Gaſe ſeien nur veränderte Dämpfe.

Das Studium der luftartigen Subſtanzen gewann ein vermehrtes Intereſſe, nachdem durch Toricelli (1643) die Schwere der Luft außer Zweifel geſetzt war. Ausgezeichnete Gelehrte begannen jetzt ſich mit Unterſuchungen über die atmoſphäriſche Luft zu beſchäftigen, und im Zuſammenhange damit auch mit der Unterſuchung anderer Gasarten. Unter ihnen iſt vorzüglich Boyle zu nennen, welcher über die Veränderung der Luft durch Verbrennung ſchöne Verſuche anſtellte(vgl. Seite 136 f.); was er über künſtlich darzuſtellende Gasarten wußte, veröffentlichte er vorzüglich 1680 in ſeiner Abhandlung: Continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects; the second part, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air etc. Was van Helmont Gas genannt hatte, bezeichnete Boyle als factitious air, erkünſtelte Luft. Bei ſeinen Unterſuchungen, ob Luft künſtlich hervorgebracht werden könne, ſammelte er als einer der Erſten ein ſich entwickelndes Gas in geſchloſſenem Raume; um die Möglichkeit einer ſolchen Hervorbringung zu beweiſen, läßt er einen Glaskolben mit verdünnter Schwefelſäure füllen, einige Eiſenſtücke hineinwerfen, ſogleich das Gefäß ſchließen und mit der Mündung unter der Oberfläche derſelben Flüſſigkeit in einem andern Gefäß öffnen; bald fülle ſich alsdann der Glaskolben ganz mit Luft. Allein obgleich Boyle von der ſo entwickelten Luftart wußte, daß ſie entzündlich iſt, findet ſich doch nichts in ſeinen Schriften, wonach er den neuen Körper als weſentlich von der gemeinen Luft verſchieden angeſehen hätte; daſſelbe gilt hinſichtlich ſeiner Ausſprüche über die bei der Gährung oder aus Korallen mit Eſſig ſich entwickelnde Luftart, deren erſtickende Eigenſchaft er gleichwohl kannte.

Boyle's Verſuche über Gaſe.

Noch andere engliſche Gelehrten beſchäftigten ſich damals mit der Auffammlung und Unterſuchung der Gasarten. Boyle lenkte 1664 die Aufmerkſamkeit der Londoner Societät auf den luftförmigen Stoff, welcher bei der Auflöſung von Auſterſchaalen in Eſſig ſich entwickelt, und bald darauf machte Wren *) den Vorſchlag, eine gährende Flüſſigkeit in eine Flaſche zu thun, an deren Mündung man eine mit einem Hahne verſehene Blaſe befeſtigen ſolle, um

Wren's Verſuche.

*) Chriſtoph Wren, einer der gelehrteſten und berühmteſten Architekten, war 1632 in Wiltſhire geboren. Er war Profeſſor der Aſtronomie an dem Gresham-College zu London, und ſpäter zu Oxford; in der Mathematik und faſt in allen Zweigen der Naturwiſſenſchaft zeichnete er ſich durch ſelbſtſtändige Unterſuchungen aus. Er ſtarb 1723.

die sich entwickelnde Luft aufzufangen. Bekannt war ihm auch, daß Weinsteinöl mit Säuren dieselbe Luftart liefere, und daß diese vom Wasser absorbirbar sei. Auch machte er vor der Societät den Versuch, in einer zweihalsigen Flasche Luft zu entbinden, an deren einer Oeffnung eine Blase befestigt war, und durch deren andere Scheidewasser auf Austerschaalen gegossen wurde; er zeigte zudem, daß diese Luftart von der aus Kupfer mit Scheidewasser zu erhaltenden verschieden sei, da die letztere nicht vom Wasser verschluckt werde. — Mayow besprach in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo 1669, ob Luft künstlich erzeugt werden könne; sein Apparat, um hierfür den Beweis zu führen, war ganz der eben beschriebene von Boyle; Mayow sammelte darin das aus Eisen mit Salpetersäure und das aus Eisen mit verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Gas. Von der erstern Luftart meinte er: licet aura a spiritu nitri et ferro mutuo exaestuantibus producta in liquorem nunquam commigrabit, vix tamen credendum est, eam revera aërem esse, und von der letztern: utrum aura istius modi revera aër sit nec ne, non adeo facile est intellectu. Allein er entschied sich nicht bestimmt darüber. Zwischen den beiden künstlich bereiteten Gasarten bemerkte er den Unterschied, daß die aus Eisen mit Salpetersäure frisch bereitete theilweise von der Flüssigkeit absorbirt werde, die aus Eisen mit Schwefelsäure aber nicht. — Zu einer bestimmten Unterscheidung von Gasen als von der Luft wesentlich verschiedenen Körpern gelangte Mayow nicht.

Wren's Versuche über Gase.

Mayow's Versuche.

Viele Andere theilten zu jener Zeit, um 1670 bis 1690, Beobachtungen über Luftarten mit, meist aber über natürlich vorkommende, und die Angaben gingen nur auf die erstickenden Eigenschaften oder die Entzündlichkeit. Das künstlich dargestellte kohlensaure Gas untersuchte noch Johann Bernoulli *) in seiner Dissertatio de effervescentia et fermentatione (1690); er entwickelte es aus Kreide mit Säuren, und wandte zu seiner Auffammlung einen ganz ähnlichen Apparat an, wie schon Mayow und Boyle ihn gebraucht hatten. Ueber die chemische Natur dieser Luftart gab indeß auch Bernoulli keinen Aufschluß; die Bereitung derselben führte er nur als Beweis an, daß in festen Körpern Luft enthalten sein könne.

Joh. Bernoulli's Versuche.

*) Johann Bernoulli, geboren zu Basel 1667, gehört der durch so viele ausgezeichnete Mathematiker berühmten Familie dieses Namens an; auch er beschäftigte sich vorzugsweise mit Mathematik, welche Wissenschaft er als Professor von 1693 an zu Wolfenbüttel, von 1695 an zu Gröningen und von 1705 an zu Basel lehrte, wo er 1748 starb.

Hales' Unterſuchungen über Gaſe.

Um Vieles weiter wurde die Chemie der Gaſe durch Hales *) gebracht; ſeine Beobachtungen über dieſen Gegenſtand legte er nieder in ſeinen Vegetable Staticks, or an Account of some statical Experiments on the Sap in Vegetables, — — — —; also a Specimen of an Attempt to Analyse the Air, by a great Variety of Chymico-Statical Experiments (1727). In zwei Beziehungen zeichnen ſich ſeine Unterſuchungen vor denen ſeiner Vorgänger aus; er wandte einen beſſern Apparat zur Darſtellung und Auffammlung der Gaſe an, und verſuchte zuerſt quantitative Beſtimmungen, was die Mengen von Gas betrifft, welche bei chemiſchen Operationen hervorgebracht oder verſchluckt werden. Während die früheren Chemiker zur Darſtellung einer Luftart meiſt daſſelbe Gefäß zur Entbindung und zur Auffammlung benutzt hatten, indem ſie ein Glasgefäß mit verdünnter Säure füllten, mit der Mündung unter dieſelbe Flüſſigkeit tauchten, und unter das Glasgefäß Kreide oder Metall brachten, — trennte Hales das Gefäß zur Entwicklung der Gaſe von dem Recipienten. Sein Apparat beſtand aus einer Retorte, deren langgezogener Hals unter die Mündung eines Glasgefäßes reichte, welches, mit Waſſer gefüllt, verkehrt in einem größern Gefäße mit der Mündung unter Waſſer aufgehangen war. In der Retorte unterwarf er viele Subſtanzen der trocknen Deſtillation, ließ andere darin gähren oder miſchte darin verſchiedene Körper; er wandte ſtets beſtimmte Mengen der angewandten Stoffe an, und beſtimmte ſo genau wie möglich, wie viel Luft ſich erzeugte. Die erhaltenen Luftarten prüfte er höchſtens auf ihre Entzündlichkeit oder das Vermögen, die Flamme zu unterhalten; oft begnügte er ſich damit, an dem Product nur den luftförmigen Charakter nachzuweiſen, ſofern es nicht condenſirbar ſei, ſondern mit der gemeinen Luft gleiche Elaſticität habe. An dem Salpetergas kannte er die Eigenſchaft, bei Miſchung mit gemeiner Luft roth zu werden, und eine beträchtliche Menge davon zu verſchlucken. Eine große Zahl von Gaſen ſtellte Hales dar, ohne indeß ihre weſentliche Verſchiedenheit von der gemeinen Luft einzuſehen; von allen Gasarten, die er entwickelte, glaubte er, daß ſie nur wegen gewiſſer Beimiſchungen abweichende Eigenſchaften

*) Stephan Hales war 1677 in der Grafſchaft Kent geboren; er widmete ſich dem geiſtlichen Stande, und ſtarb 1761 zu Riddington als Prediger und Almoſenier der verwittweten Prinzeſſin von Wales. Seine meiſten chemiſchen Wahrnehmungen enthält der I. Theil ſeiner Statical Essays (Vegetable Staticks, 1727 zuerſt erſchienen), weniger der II. (Haemastaticks, 1733).

zeigen; so war er der Meinung, die Luft werde durch das Athmen oder das Brennen nur in der Art zur fortgesetzten Unterhaltung dieser Processe untauglich gemacht, als sie durch schädliche Dämpfe aus dem Thiere oder der Flamme verunreinigt werde; diese Verunreinigungen suchte er aus der verdorbenen Luft abzuscheiden, indem er sie durch Flanell, welcher mit verdünnter Kalilösung getränkt war, streichen ließ, und er glaubte seine Meinung bestätigt zu finden, als er die so behandelte Luft wieder geschickter zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens fand. Hales glaubte noch mit seinem Apparate, zu dessen Füllung er nur Wasser benutzte, zu finden, daß bei der Einwirkung vieler Stoffe auf einander sich nicht Luft erzeuge, sondern im Gegentheil noch Luft verschluckt werde. Er glaubte dies namentlich zu finden, wenn er saure Dämpfe in demselben entband, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Salmiak, bei der Entwicklung von Dämpfen des brennenden Schwefels. Er glaubte deßhalb, daß in allen Säuren viel Luft enthalten sei, und wandte diese Ansicht an, um die Gasentwicklung zu erklären, welche bei der Auflösung von milden Alkalien und Metallen in Säuren stattfindet (vgl. Seite 32 dieses Theils und den folgenden Abschnitt über Wasser und Wasserstoff). Hales' Untersuchungen über Gase.

Ungeachtet seiner zahlreichen Versuche kam also Hales doch nicht zu der Erkenntniß, daß es mehrere wesentlich verschiedene Luftarten giebt; in Allem, was er unter luftförmiger Gestalt erhielt, glaubte er reine oder verunreinigte atmosphärische Luft zu sehen; der Schluß, zu welchem ihn seine Untersuchungen führten, war auch kein anderer, als daß er den Beweis geliefert zu haben glaubte, die Luft gehe in die Zusammensetzung der meisten Substanzen ein, und sei in ihnen in fester Gestalt befindlich; sie lasse sich in verschiedenen Graden der Reinheit und demgemäß mit verschiedenen Eigenschaften aus den Substanzen wieder erhalten. Die Luft sei als ein wahres Element anzusehen, welches materiell zur Zusammensetzung der meisten Körper beitrage.

Als ein Element betrachtete in diesem Sinne auch Boerhave die Luft. In seinen Elementis chemiae (1732) handelte er weitläuftig über dieselbe, mehr aber die physikalischen Eigenschaften derselben als ihre chemischen hervorhebend. Boerhave besprach auch die künstliche Erzeugung von Luft, und wandte hierzu einen neuen Apparat an; er stellte nämlich die Versuche, ob sich Luft durch die Einwirkung zweier Körper auf einander entwickelt, in dem Innern einer Glocke an, aus welcher er die Luft vorher ausgepumpt hatte, und aus den Beobachtungen an dem mit diesem Raume Boerhave's Ansichten.

Boerhave's Ansichten über Gase.

communicirenden Barometer schloß er auf die Menge der sich entbindenden Luft. Aber auch er unterschied noch nicht die verschiedenen Luftarten, welche er so erhielt, als wesentlich von einander verschieden.

Ebenso wenig die anderen, zunächst auf ihn folgenden Chemiker. So wurde 1750 in der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung von Venel über die Sauerbrunnen gelesen, worin stets vorausgesetzt wurde, die in diesen enthaltene Luft sei mit der gewöhnlichen atmosphärischen

Black's Ansichten.

einerlei. Scharfsinniger war Black, welcher (1755) bei seinen Arbeiten über den Unterschied zwischen den ätzenden und milden Alkalien (vgl. Seite 32 ff.) die Kohlensäure unter dem Namen der fixen Luft als ganz verschieden von der atmosphärischen erkannte. Der Apparat, dessen er sich zu ihrer Darstellung bediente, nähert sich schon sehr der heute noch gebräuchlichen pneumatischen Vorrichtung. Black warf kohlensaures Salz in eine Glasflasche, welche eine verdünnte Säure enthielt; die Flasche wurde schnell mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine schwanenhalsförmige Röhre ging, deren anderes Ende unter ein mit Wasser gefülltes und in Wasser umgestülptes Gefäß tauchte.

In dem Streite, welcher sich nach Black über die Ursache der Kaustícität der Alkalien erhob (vgl. Seite 37 ff. dieses Theils), waren seine Anhänger zwar alle darin mit ihm einverstanden, daß die milden Alkalien sich durch einen Gehalt an Luft von den ätzenden unterscheiden; aber Verschiedenheit der Ansichten herrschte darüber, ob diese in den milden Alkalien enthaltene Luft von der atmosphärischen wesentlich verschieden sei, oder nicht. Mackbride erklärt sich in seinen Experimental Essays (1764) für eine wesentliche Verschiedenheit der fixen Luft von der atmosphärischen; er erkannte jedoch, daß die erstere in kleiner Menge in der letztern enthalten ist. Jacquin, in seinem Examen chemicum doctrinae Meyerianae (1769) meinte indeß, beide Luftarten seien nicht wesentlich verschieden. Die Frage, ob ein

Cavendish's Ansichten.

solcher Unterschied wirklich statthaben könne, unterwarf um diese Zeit Cavendish einer sorgfältigen Prüfung; in seinen Experiments on factitious Air, welche 1766 publicirt wurden, zeigte er, daß zwei solcher erkünstelten Luftarten, wie er die Gase nannte, von der atmosphärischen Luft ganz und gar verschieden sind, die fixe Luft nämlich und das Wasserstoffgas. Doch

Baumé's Ansichten.

meinte noch Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), man dürfe die verschiedenen Luftarten nicht als eigenthümliche Stoffe untersuchen, da sie nur Abänderungen der gemeinen Luft, Verunreinigungen

derselben durch aufgelöste fremdartige Körper, seien, sondern die Forschung müsse ausschließlich auf diese beigemischten Körper gehen, welche man von dem Auflösungsmittel, der eigentlichen Luft, zu isoliren streben müsse. Baumé's Ansichten über Gase.

Bergman, welcher 1774 Untersuchungen über die Kohlensäure publicirte, die ihn schon mehrere Jahre beschäftigt hatten, betrachtete dieselbe hier als ein eigenthümliches Gas. — Priestley scheint bei seinen ersten Versuchen über die Gase (1772) noch die Ansicht gehabt zu haben, sie seien nur veränderte atmosphärische Luft; wenigstens meint er einmal, jede verdorbene (zur Unterhaltung des Athmens nicht taugliche) Luft, — möge sie nun dargestellt sein, indem man in gemeiner Luft Kohlen verbrannt oder Metalle verkalkt u. s. w. habe, — lasse sich stets durch Schütteln mit Wasser wieder zu athembarer Luft machen; allein er widersprach selbst bald dieser Meinung. Später behandelte er stets die verschiedenen Luftarten, von welchen er eine so große Anzahl entdeckte (vgl. I. Theil, Seite 240 ff.), als wesentlich verschiedene Körper, die indeß Zusammensetzungen unter einander sein können; wie er denn die entzündliche Luft als Phlogiston und den Sauerstoff für einfachere Luftarten hielt, die atmosphärische Luft für Sauerstoff, der mit Phlogiston theilweise, den Stickstoff für solchen, der mit Phlogiston ganz gesättigt sei. Seine Ansichten hierüber sind indes nie ganz deutlich entwickelt; die Bildung von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff suchte er z. B. daraus zu erklären, daß diese Luftarten Wasser in sich enthalten, und in seiner letzten Schrift: the doctrine of phlogiston established etc. (1800), erklärte er sich geradezu für die Hypothese, daß Wasser die Grundlage von allen Arten von Luft sei, und daß also ohne dasselbe keine derselben hervorgebracht werden könne; in einigen Fällen, wie bei der leichten brennbaren Luft, möge der Gehalt an Wasser wohl dem ganzen Gewicht des Gases entsprechen. — Sehen wir ab von den theoretischen Ansichten Priestley's, so ist noch das Verdienst hervorzuheben, welches er sich um die Chemie der Gase durch Angabe des pneumatischen Apparats erworben hat, der im wesentlichen noch unverändert nach seinen Angaben gebraucht wird. Er zuerst construirte die eigentliche Wanne mit dem Support für die mit Gas zu füllenden Gefäße, welche man bisher unbequemer durch Aufhängen oder in ähnlicher Art unter Wasser hielt. Er zuerst wandte den Quecksilberapparat an. Priestley's Ansichten.

Unter Priestley's Zeitgenossen waren noch mehrere Chemiker der Ansicht, es gebe eigentlich nur Eine wahre Luft, und die anderen Gase seien

Ansichten über Gase.

nur Modificationen derselben. Es gründete sich diese Ansicht auf das Vorurtheil, welches wir bei den Anhängern Stahl's um so tiefer eingewurzelt finden, je mehr die ganze Phlogistontheorie auf einer einzelnen Anwendung dieser Meinung beruhte, — daß nämlich alle Körper von gemeinsamen ausgezeichneten Eigenschaften Modificationen oder Zusammensetzungen Eines Körpers seien, der als der eigentliche Träger dieser Eigenschaften gelten müsse. Nach dieser Ansicht war in allen verbrennlichen Körpern ein Phlogiston, in allen Säuren eine Ursäure, in allem Aetzenden ein Kausticum angenommen

Macquer's Ansichten.

worden, und so meint auch noch Macquer in seinem Dictionnaire de Chymie (1778), ob er gleich die verschiedenen Gasarten getrennt, als besondere Körper, abhandelt, die ganze Chemie scheine ihm darzuthun, daß es nur eine einzige eigentliche Luft gebe, ebenso wie es nur Ein Feuer, Ein Wasser und Eine Erde gebe, welche letztere indeß noch nicht rein dargestellt, sondern uns nur in Abänderungen und in Zusammensetzungen, welche die ver-

Lavoisier's Ansichten.

schiedenen Erdarten derselben darstellen, bekannt sei. — Lavoisier sprach sich dagegen stets dafür aus, die Gase für wesentlich verschieden zu halten; seine Ansicht wurde mit der Aufnahme des antiphlogistischen Systems die herrschende; die Gase gelten von nun an als Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wärmestoff, als Körper, die unter einander nur hinsichtlich des Aggregationszustandes, nicht hinsichtlich ihrer chemischen Constitution, etwas Gemeinsames haben. Durch Lavoisier wurde auch die Bezeichnung Gas in das antiphlogistische System eingeführt; sie war seit van Helmont nur selten gebraucht worden; Macquer wandte sie zuerst wieder allgemein an und Lavoisier behielt sie dann bei.

So weit war hier die Geschichte der Erkenntniß der Gase im Allgemeinen zu geben; genauere Angaben werde ich bei der Berichterstattung über die einzelnen gasförmigen Körper anführen. Ehe wir zu der Betrachtung übergehen, wie sich unsere jetzigen Ansichten über die am frühesten untersuchte luftförmige Flüssigkeit, die atmosphärische, ausbildeten, will ich hier noch Einiges über frühere Dichtigkeitsbestimmungen an Gasen mittheilen.

Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Der Geschichte der Physik gehören die ersten Untersuchungen über das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft an; für die Geschichte der Chemie haben die Angaben über die Dichtigkeitsverhältnisse der Gasarten Interesse, weil für diese später ein Zusammenhang mit den Verbindungsverhältnissen nachgewiesen wurde. Mayow ist wohl der Erste, welcher (1669)

das ſpecifiſche Gewicht eines künſtlich dargeſtellten Gaſes zu ermitteln ſuchte; von dem Rückſtande aus der atmoſphäriſchen Luft, nachdem ſie zur Unterhaltung der Verbrennung gedient hat, welcher von Waſſer nicht aufgenommen wird, giebt er an, er ſei etwas leichter als gemeine Luft. Beſtimmungen des ſpec. Gewichts der Gaſe.

Später verſuchte Hales (1727) eine ſolche Beſtimmung an der durch Deſtillation aus dem Weinſtein erhaltenen Luft, fand aber keinen Unterſchied in dieſer Beziehung zwiſchen der künſtlichen und der gemeinen Luft. Genügende Verſuche über das ſpecifiſche Gewicht der Gasarten ſtellte zuerſt Cavendiſh an (1766); er beſtimmte die Dichtigkeit des Waſſerſtoffgaſes zu 0,09, die des Kohlenſäuregaſes zu 1,57, die Dichtigkeit der Luft als Einheit geſetzt. Ihm folgten Prieſtley, Lavoiſier und beſonders Kirwan, deſſen Dichtigkeitsbeſtimmungen für die Gaſe vieles Anſehen genoſſen. In ſeinem Essay on Phlogiston (1787) theilte er folgende Beſtimmungen mit (die eingeklammerten Zahlen bedeuten die jetzt als richtig angenommenen ſpecifiſchen Gewichte):

Gemeine Luft		1,000	(1,000)
Dephlogiſtiſirte Luft	(O)	1,103	(1,109)
Phlogiſtiſirte Luft	(N)	0,985	(0,971)
Salpeterluft	(N_2O_2)	1,194	(1,040)
Vitriolſaure Luft	(SO_2)	2,265	(2,219)
Fire Luft	(CO_2)	1,500	(1,525)
Hepatiſche Luft	(SH_2)	1,106	(1,179)
Alkaliſche Luft	(N_2H_6)	0,600	(0,589)
Brennbare Luft	(H)	0,084	(0,069)

Die Beſtimmung des ſpecifiſchen Gewichts der Gasarten erhielt für die Chemie hauptſächliche Wichtigkeit, nachdem Gay-Luſſac (1808) ſeine Entdeckungen über die einfachen Verbindungsverhältniſſe der Gaſe gemacht hatte, und man daraus zur Erkenntniß des Zuſammenhanges zwiſchen dem ſpecifiſchen Gewicht eines Körpers im Gaszuſtande und ſeinem Atomgewichte gekommen war (vgl. Seite 377 ff. im II. Theile). In dieſer Beziehung wurden auch von jetzt an Beſtimmungen der Dampfdichtigkeit häufiger von Chemikern ausgeführt; Gay-Luſſac ſelbſt unterſuchte mehrere Dämpfe auf dieſe Eigenſchaft ſchon 1809. Die Bekanntwerdung von Dumas' Methode (1826), die Dampfdichtigkeit zu ermitteln, trug endlich vorzüglich dazu bei, daß ſolche Beſtimmungen jetzt ſo vielfach vorliegen.

Mit der genauern Erkenntniß der Gaſe als von der gemeinen Luft verſchiedener Körper hatte man ſie auch von den Dämpfen unterſchieden, in- Erkenntniß des wahren Verhältniſſes der Gaſe zu den Dämpfen.

Erkenntniß des wahren Verhältniſſes der Gaſe zu den Dämpfen.

dem man die eigentlichen Gaſe als permanent elaſtiſch-flüſſige, die Dämpfe als condenſirbare elaſtiſch-flüſſige Körper definirte. Lavoiſier machte zwar ſchon 1784 darauf aufmerkſam, daß dieſe Verſchiedenheit keine abſolute ſei, indem z. B. der Aether in einer Atmoſphäre, in welcher das Queckſilber nur etwa 20 Zoll hoch ſtehe, als wahres Gas erſcheinen müſſe. Jener Unterſchied wurde indeß doch noch lange anerkannt, und die Anſicht, daß gewiſſen Körpern die Gasform weſentlich zukomme, erhielt ſich, bis Faraday (1823), nachdem er auf H. Davy's Anregung die Einwirkung der Wärme auf Chlorhydrat in verſchloſſenen Gefäßen ſtudirt und die Condenſation des Chlors außer Zweifel geſetzt hatte, ein Verfahren kennen lehrte, um mehrere bis dahin für permanent gasförmig gehaltene Körper in den tropfbar flüſſigen Zuſtand überzuführen.

Anſichten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Gehen wir nach dieſer allgemeinen Betrachtung der Erkenntniß verſchiedener Gasarten zu der Unterſuchung über, welche Anſichten man über die atmoſphäriſche Luft hegte. In chemiſcher Beziehung iſt aus der Zeit, wo die atmoſphäriſche Luft für ein Element galt, die Anſicht vorzüglich wichtig, daß ſich die Luft in Waſſer, und umgekehrt, verwandeln könne; außerdem haben wir dann noch durchzugehen, wie die Luft als ein zuſammengeſetzter Körper erkannt worden iſt.

Ueber die Verwandlung von Luft und Waſſer in einander.

Seit Ariſtoteles galten Luft, Waſſer, Feuer und Erde als Elemente, aber eine Verwandlung derſelben in einander wurde für möglich gehalten (vergl. Seite 269 ff. im zweiten Theile). Plinius ſpricht ſich für dieſe Verwandlung mehrmals deutlich aus; nach ihm entſtehen die Wolken (Waſſer) durch Verdickung der Luft: aër densatur nubibus, oder: Non negaverim, nubes liquore egresso in sublime, aut ex aëre coacto in liquorem gigni. Die Luft (welche ſich als Wind kund giebt) entſteht umgekehrt aus dem Waſſer: Ventos, vel potius flatus, posse et ex arido siccoque anhelitu terrae gigni non negaverim; posse et aquis aëra exspirantibus, qui neque in nebulam densetur, nec crassescat in nubes. Dieſe Meinung erhielt ſich lange. So glaubte Paracelſus, die Luft beſtehe aus Waſſer und Feuer, das erſtere gehe durch Einwirkung des letzteren in wahre Luft über. Zuerſt leugnete dies van Helmont, welcher geradezu die Behauptung aufſtellte: aquam nunquam, nequidem per frigus,

perire, aut in aërem, ullis naturae aut artis conatibus, mutari posse, et vicissim aërem nullis saeculis aut dispositionibus (nequidem pro gutula unica) in aquam reduci posse. Durch die ſtärkſte Compreſſion, verſicherte er, könne die Luft nicht zu Waſſer verdichtet werden, und er ſtützte ſich auf einen Verſuch, wo bei ſtarker Zuſammendrückung der Luft in einer eiſernen Pumpe dieſe zerſprengt wurde, was nicht geſchehen ſein könne, wenn ſich die Luft zu Waſſer verdichtet hätte. Ebenſo leugnete Boyle beſtimmt, daß eine Verwandlung von Luft in Waſſer oder umgekehrt ſtatthaben könne. Doch blieb dieſer Gegenſtand noch lange ſtreitig; Newton ſcheint den Waſſerdampf als einen der Luft mindeſtens nahe verwandten Körper angeſehen zu haben; aqua calore convertitur in vaporem, qui est genus quoddam aëris, meint er in der Optice (1701). So behauptete auch die Verwandelbarkeit des Waſſers in Luft in Deutſchland Etter 1745, in Frankreich Demachy 1774, und beſtimmt glaubte noch de Luc in ſeinen Idées sur la Météorologie (1786), der Waſſerdampf könne ſich unter Mitwirkung der Elektricität in gemeine Luft und dieſe wiederum in Waſſer verwandeln, und nur auf dieſe Weiſe laſſe ſich die oft plötzliche Wolkenbildung erklären.

Ueber die Verwandlung von Luft und Waſſer in einander.

Dieſe Anſicht wurde dadurch widerlegt, daß man die Luft als eine Zuſammenſetzung von einfachen Stoffen kennen lernte, welche weder einzeln in Waſſer verwandelbar ſind, noch ſich zu chemiſchen Verbindungen vereinigend Waſſer hervorbringen können.

Erkenntniß der wahren Zuſammenſetzung der Atmoſphäre.

Die Nothwendigkeit der Luft zur Unterhaltung des Athmungsproceſſes mußte von Anfang an erkannt ſein; in Beziehung hierauf wird auch die Luft ſchon in den früheſten Zeiten zu den Elementen, zu den Dingen, deren Vorhandenſein für die Exiſtenz einer Menge von Gegenſtänden nothwendig iſt, gerechnet. Bis zu dem 17. Jahrhundert wird aber ſtets die atmoſphäriſche Luft als ein einfacher Körper betrachtet, der als Ganzes wirke; der Chemiker, welcher im Anfange jenes Jahrhunderts die gründlichſten, ſeiner Zeit weit vorgreifenden Kenntniſſe über die Luft als einen Körper, der chemiſche Verbindungen einzugehen im Stande ſei, beſaß — Jean Rey war (1630) der Anſicht, die atmoſphäriſche Luft wirke als Ganzes, nicht etwa nur theilweiſe, wenn ſie die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung hervorbringe. Aber gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts werden ſchon Anſichten geäußert, welche die atmoſphäriſche Luft als eine Miſchung verſchiedener Körper be-

Anſichten darüber, wie die Luft bei dem Athmen wirkt.

trachten laſſen. Nach dieſen Anſichten iſt zwar die atmoſphäriſche Luft ein Element (und ſogar, nach der Meinung Vieler, wie in dem Vorhergehenden weitläufiger entwickelt worden iſt, der einzige an und für ſich luftförmige Körper), aber ſie enthält Beimiſchungen, welche für gewiſſe Proceſſe, wie z. B. das Athmen und das Verbrennen, vorzugsweiſe wirkſam ſind. Die Unterſuchung, wie die Luft bei dem Athmen wirkt, ſteht in ſo engem Zuſammenhange mit der Erkenntniß ihrer Conſtitution, daß wir hier nothwendig den Anſichten über das Athmen, ſo weit ſie vom chemiſchen Standpunkt aus entwickelt wurden, Aufmerkſamkeit ſchenken müſſen.

Van Helmont bemerkte ſchon, daß, wenn in einem mit Waſſer abgeſperrten Gefäße ein Licht brennt, das Waſſer in das Gefäß hineindringt, und in der zuletzt noch vorhandenen Luft die Flamme erliſcht; doch unterſuchte er dieſe Luft nicht genauer. Andere Anſichten darüber, inwiefern die

Sylvius' Anſicht.

Luft durch Gehalt an gewiſſen Beſtandtheilen wirkt, äußerte Sylvius de le Boë, und zwar zunächſt in Beziehung auf den Athmungsproceß. In ſeiner Disputatio de respiratione usuque pulmonum (1660) entwickelte er ſeine Gründe, weßhalb er das Athmen als etwas der Verbrennung ganz Aehnliches betrachte. Die Aehnlichkeiten ſind indeß nach ihm nur äußerliche, daß nämlich, wie ſtarkes Feuer den Zutritt von mehr Luft nöthig habe, als ſchwaches, ſo auch bei ſtarkem Athmen mehr Luft verbraucht werde, als bei ſchwachem, und daß mit der Abſperrung der Luft das Verbrennen und das Athmen gleichmäßig unterbrochen werden. Ganz anders aber wirkt nach ihm die Luft bei dem Athmen, als bei dem Verbrennen. Das Eintreten von Luft in den Körper wirkt nämlich nach Sylvius nicht wärmeerregend, ſondern abkühlend; er ſieht das Athmen nicht wie das Verbrennen als eine Quelle der Wärme an. Als den Ort der Wärmeerzeugung in dem menſchlichen Körper betrachtet Sylvius das Herz; Wärme werde hier frei, indem ſäuerlicher Milchſaft mit alkaliſchem Blute zuſammenkomme und aufbrauſe (vergl. Seite 136 ff. im I. Theile). Die Wirkung der eingeathmeten Luft beſtehe nun darin, die Hitze, welche das Blut bei dem Aufbrauſen in dem Herzen angenommen habe, zu mäßigen, und bei dem Ausathmen werden die bei jenem Aufbrauſen entwickelten Dämpfe ausgeſtoßen. Die kühlende Wirkung aber verdanke die Luft dem Gehalt an einem kühlenden Salze, an Salpeter. Ueber das Vorkommen von Salzen in der Luft ſprach ſich Sylvius noch weiter in einer Rede de affectus epidemii Leidae anno 1669 grassantis causis naturalibus aus; nach ihm ſind in der

Luft Salpeterſäure und flüchtiges Laugenſalz enthalten; die erſtere werde in den nördlichen Ländern durch unterirdiſches Feuer in die Atmoſphäre getrieben, und der Nordwind führe ſie zu uns, das letztere hingegen bringe der Südwind aus den ſüdlichen Gegenden. Sei Salpeterſäure mit flüchtigem Laugenſalz gebunden in der Luft, ſo entſtehe ſtrenge Kälte, gleich wie bei der Auflöſung von Salmiak in Waſſer ſtarke Abkühlung eintrete. Sylvius' Anſicht.

Dieſe Anſichten van Helmont's waren hier wiederzugeben, weil in ihnen zuerſt eine Meinung auftritt, welche ſpäter allmälig ſich verbeſſernd zu ziemlich richtigen Urtheilen über die Wirkung Eines Beſtandtheils der Atmoſphäre führte, die Meinung nämlich, in der Luft ſeien ſalpetrige Theilchen enthalten. Zunächſt findet man dies wieder vermuthet von Hooke in ſeiner Micrographia (1665), welcher hier allgemein behauptete, in der Luft befinde ſich ein Beſtandtheil, welcher einem im Salpeter zu findenden ähnlich ſei, ohne jedoch dieſe Anſichten weiter zu entwickeln (vergl. die Geſchichte der Verbrennungstheorieen, Seite 133 dieſes Theils). Ausführlicher wird die Annahme, daß in der Luft ſalpetrige Theilchen exiſtiren, welche an der Verbrennung, dem Athmen, der Bildung von Säuren u. ſ. w. einen activen Antheil nehmen, von Mayow (Tractatus duo de respiratione et de rhachitide 1668 und beſonders Tractatus quinque medico-physici 1669) entwickelt. In dem letztern Werke enthält die Abhandlung de Sal-Nitro et Spiritu nitro-aëreo ſo vieles hierher Gehörige vom größten Intereſſe, daß eine weitläufigere Analyſe eines Theils derſelben hier zu geben iſt. Mayow beginnt mit einer Unterſuchung über die Zuſammenſetzung des Salpeters. Er kommt zu den Schluß, der Salpeter beſtehe aus einer ſehr feurigen Säure und Alkali. Er ſpricht nun von der Entſtehung des Salpeters; hierzu trage die Luft bei, denn ausgelaugte Salpetererde belade ſich wieder mit dem Salze, wenn ſie nochmals längere Zeit der Luft ausgeſetzt werde. Aber nicht der ganze Salpeter ſtamme aus der Luft, denn er ſelbſt ſei nicht flüchtig, und auch das Alkali in ihm ſei es nicht; nur der flüchtige Theil des Salpeters komme aus der Luft, der fixe hingegen von der Erde. Den Urſprung des flüchtigen Theils des Salpeters, der Salpeterſäure, beſpricht er nun im 2. Kapitel, de parte aërea igneaque spiritus nitri. Dieſe Säure verdanke wohl ihre Entſtehung der Luft, wie ſchon vorher nachgewieſen ſei, und viele Thatſachen bezeugen; ſo z. B., daß salia quaecunque fixa, et volatilia, uti etiam vitriola, ad totalem spirituum acidorum expulsionem calcinata, postquam aliquandiu aëri exposita Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

fuerint, aciditatem quandam contrahant, et aliquatenus nitrosa evadant. Porro chalybis limatura, aëri humido exposita, haud aliter quam a liquoribus acidis corroditur, et in crocum martis aperitivum convertitur. Ut videatur spiritum quendam acidum nitrosumque in aëre residere.

Dieſer Schluß iſt der Uebergang zu Mayow's Syſtem, und dieſes ſelbſt iſt richtiger, als die Schlußfolgerung, durch welche er zu der Aufſtellung deſſelben gelangte. Mayow erinnert zuerſt, die Luft könne unmöglich wahre Salpeterſäure in ſich enthalten, denn dieſe wirke auf die Thiere und die Flamme ganz anders, als die Luft. Alſo könne die Salpeterſäure nicht gebildet in der Luft vorhanden ſein; quanquam autem spiritus nitri totaliter ab aëre non procedit, credendum tamen est, partem ejus aliquam ab aëre oriundam esse, aus den vorhin angezeigten Gründen.

Mayow geht nun direct zu dem Beweis über, daß dieſer Theil der Luft, welcher zu der Bildung der Salpeterſäure beiträgt und in ihre Zuſammenſetzung mit eingeht, zugleich der Theil der Luft iſt, welcher die Verbrennung unterhält. Concedendum esse arbitror, nonnihil, quicquid sit, aëreum, ad flammam quamcunque conflandam necessarium esse; denn bei Abſperrung der Luft verlöſcht die Flamme. At non est existimandum, pabulum igneo-aëreum (dieſer das Verbrennen unterhaltende Stoff) ipsum aërem esse, sed tantum partem ejus magis activam, subtilemque; denn in einem (mit Waſſer abgeſperrten) Raume verlöſchen die Lichter eher, als die ganze Luft verzehrt iſt.

Dieſer das Verbrennen unterhaltende Theil der Luft iſt nun nicht Salpeter, wie Einige glauben, wohl aber arbitrari fas est, particulas aëris igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal-nitro hospitari, partemque ejus magis activam igneamque constituere; denn die Zumiſchung von Salpeter zu einer brennbaren Subſtanz erſetzt den Zutritt der Luft; Schwefel brennt im luftleeren Raume nicht, wohl aber, wenn ihm Salpeter beigemiſcht iſt. Mayow kommt ſo zu dem Schluß, partem nitri aëream nihil aliud, quam particulas ejus igneo-aëreas esse, und bemerkt dann: Circa partem spiritus nitrosi aëream statuimus, eam nihil aliud esse, quam particulas igneo-aëreas, quae ad flammam quamcunque conflandam omnino necessariae sunt. Quocirca particulas istas igneas, aërique communes, particulas nitro-aëreas sive spiritum nitro-aëreum in futurum nuncupare liceat.

In dem 3. Kapitel ſpricht nun Mayow de spiritus nitro-aërei igneique natura. Er ſei an und für ſich nicht ſauer, nicht fix; er ſei zur Verbrennung nothwendig (vergl. Seite 134); er trete bei der Verkalkung der Metalle an dieſe, und ſei die Urſache der Gewichtsvermehrung (vergl. Seite 135); er ſei in den Säuren enthalten, was in dem 4. Kapitel, de liquorum acidorum ortu beſonders beſprochen wird (vergl. Seite 14 f.); er vorzüglich wirke bei der Gährung (vergl. da), wie im 5. Kapitel de fermentatione auseinandergeſetzt wird. In dem 6. Kapitel endlich ſpricht Mayow de spiritu nitro-aëreo, quatenus obrigescentiam vimque resiliendi rebus inducit, hier kommt für unſern Gegenſtand nichts beſonders Bemerkenswerthes vor; im 7. zeigt er, vim aëris elasticam a spiritu nitro-aëreo provenire; er zeigt hier, daß bei der Verbrennung (in mit Waſſer abgeſperrten Gefäßen) das Volum der Luft vermindert wird, ebenſo bei dem Athmen. Die Analogie zwiſchen dem Athmungs- und dem Verbrennungsproceß beweist Mayow noch, indem er durch das Experiment zeigt, daß das Athmen eines Thiers und das Brennen einer Kerze in einem gewiſſen Raume nur etwa halb ſo lang ſtattfindet, als das Athmen des Thiers allein, oder das Brennen der Kerze allein. Er ſchließt: credendum est, animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire. Er hebt hervor, daß bei der Verbrennung und dem Athmen eine Luft zurückbleibt, welche zur Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig iſt, und er wiederholt den Schluß, nicht die ganze Luft ſei zur Reſpiration und zur Verbrennung tauglich. Er beſpricht dann, wie die particulae nitro-aëreae, welche der Luft durch die Verbrennung und das Athmen entzogen werden, ihr wohl wieder zukommen, und vermuthet, ſie mögen ihr durch die Sonnenſtrahlen wieder zugeführt werden. In dem 8. Kapitel handelt er de spiritu nitro-aëreo, quatenus ab animalibus hauritur. Er ſucht hier zu beweiſen, daß bei dem Athmen die particulae nitro-aëreae aus der Luft von dem Blute in den Lungen abſorbirt werden, und daß dadurch eine Gährung entſtehe, welche mit Wärmeentwicklung verbunden ſei, ähnlich wie die Kieſe ſich bei Aufnahme jener Partikeln (wodurch ſie in Vitriole übergehen) erhitzen; und Mayow zweifelt nicht, daß dieſe Gährung die Urſache der Blutwärme ſei; das Warmwerden der Thiere bei ſtarker Bewegung habe darin ſeinen Grund, daß alsdann ſtärkeres Athmen und ſtärkere Gährung im Blute wegen größerer Aufnahme jener Partikeln aus der Luft ſtattfinde. Ebenſo werde die blühendere Farbe des arteriellen Blutes durch die Verbindung des dunkleren

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

venöſen mit den particulis nitro-aëreis hervorgebracht. — Die anderen Kapitel enthalten nichts für unſern Gegenſtand beſonders Wichtiges.

Was die anderen Beſtandtheile der Luft angeht, welche ſie mit dem spiritus nitro-aëreus conſtituiren, ſo ermittelte Mayow, daß die Luft, welche nach dem Verbrennen in geſchloſſenen Gefäßen über Waſſer zurückbleibt, etwas leichter iſt, als die gemeine Luft, und daß ſie die Verbrennung nicht unterhält und von Waſſer nicht abſorbirbar iſt.

Willis' Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Mayow's ſcharfſinnige Ideen fanden Anklang bei mehreren ſeiner Landsleute; in ähnlicher Art, wie er es verſucht hatte, ſtrebte auch der berühmte Arzt Thomas Willis, eine Erklärung für das Athmen und die Entſtehung der thieriſchen Wärme zu geben. Mayow hatte das Athmen als einen dem Verbrennen ähnlichen Proceß betrachtet, weil in beiden Fällen Abſorption des spiritus nitro-aëreus ſtattfinde; die Entſtehung der Blutwärme hatte er als auf einer Gährung beruhend betrachtet. Willis hingegen betrachtet das Athmen und das Verbrennen als gleiche Proceſſe; durch die Reſpiration werde eine wahre Verbrennung eingeleitet, die nur ſehr langſam vor ſich gehe. Seiner Abhandlung: Affectionum, quae dicuntur hystericae et hypochondriacae, Pathologia spasmodica vindicata (1671), iſt eine Exercitatio medico-physica de sanguinis incalescentia sive accensione beigefügt, worin folgende Meinungen vertheidigt werden: Die Blutwärme könne nur auf dreierlei Arten entſtehen, auf welche allein Flüſſigkeiten ſich zu erhitzen vermögen; durch Zuführung von Wärme, oder durch Miſchung von Säuren mit anderen Körpern, oder durch Verbrennung. Daß die Blutwärme eine Wirkung der beiden erſteren Urſachen ſei, wird geleugnet, aber er behauptet, daß ſie von der dritten Urſache herrühre: Quoad tertium, quo liquida effervent, modum: licet durus videatur sermo sanguinem accendi, attamen cum nulli praeterea possumus, quid vetat huic causae incalescentiam ejus adtribuere? Er ſtützt ſich bei ſeiner Beweisführung auf die Verbrennungstheorie, welche wir ſchon oben (Seite 135) mitgetheilt haben, und erklärt nun die Athmungserſcheinungen. Erſticken iſt nach ihm die Folge davon, daß die particulae nitrosae, welche einen Beſtandtheil der Luft ausmachen (weßhalb Salpeter ebenſo gut als Luft die Verbrennung unterhalten kann), nicht mehr in die Lungen treten können; in den Lungen geht nach ihm die Einwirkung dieſer Partikeln auf das Blut vor ſich. Die Verbrennung des Blutes im Menſchen

findet nach Willis von ſeiner Zeugung an Statt; in dem Fötus geht ſie aber kaum merklich vor ſich, instar titionis cinere obvoluti tarde ac minute solum ardet, et calorem vix ullum dispergit; — — quam primum vero foetus, partu tempestivo in lucem editus, spirare incipit, ignis vitalis pabulum nitrosum illico accipiens, se late explicat, ac per totam massam sanguineam effervescentia excitata quandam quasi flammam accendit; et quia sanguis tum primo in pulmones irruens, ibidemque aëris accessu potitus, exardescere incipit, visceris istius caro prius rubicunda, mox in subalbidam, instar carnis elixae, mutatur, atque sanguis ipse insignem alterationem subit, nam qui e dextro cordis sinu vasa pneumonica atropurpureus fluit, inde statim e pulmone redux, calorem coccineum et quasi flammeum inducit, adeoque rutilans sinistrum cordis sinum et arterias appendices pertransit. — — Quod autem spectat ad colorem sanguinis, inter circulandum ab atropurpureo in coccineum, et ab hoc in illum, tam varie immutatum, dico hujus causam immediatam esse, acris nitrosi cum sanguine admistionem; quod certe constat, quia mutatio in coccineum ibidem loci incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

Willis' Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Auch Boyle beſchäftigte ſich mit der Unterſuchung, inwiefern Athmen und Verbrennen die Luft verändert, und ob ein beſtimmter Beſtandtheil der Luft hieran beſondern Antheil nehme; ſeine Tracts, containing Suspicions about some hidden qualities of the Air (1674), ſeine Second continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air, about Fire, Animals etc. (1680), ſeine General history of the Air (1692) und mehrere andere Schriften aus dieſer Zeit enthalten vieles Dahingehörige. Doch war Boyle zu vorſichtig, als daß er ſo beſtimmte Schlußfolgerungen wie ſeine Vorgänger gewagt hätte. Boyle überzeugte ſich, daß bei der Verbrennung und bei dem Athmen etwas aus der Luft weggenommen wird, was er aber nur unbeſtimmt bezeichnete als some vitale substance diffussed through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonimous substance, sydereal or subterraneal. Dieſe Subſtanz als eine ſalpetrige zu bezeichnen, wie es die anderen eben beſprochenen Gelehrten gethan hatten, nahm Boyle Anſtand, weil es keineswegs direct nachgewieſen ſei, daß jener Beſtandtheil

Boyle's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Luft.

Boyle's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Luft

der Luft wirklich ſalpeterartig ſei; though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess, that I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have no found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air. Welches aber die anderen Beſtandtheile der Luft ſeien, unterſuchte Boyle nicht; namentlich unterließ er es, genauer die Natur des Rückſtandes von Luft zu unterſuchen, welcher bei der Verkalkung von Metallen in geſchloſſenen Räumen blieb. Dieſe Lücke wurde ſpäter zuerſt von Hawskbee ausgefüllt, welcher 1710 die Luft, die über glühende, in Röhren eingeſchloſſene, Metalle hingeſtrichen war, genauer prüfte; er fand, daß die ſo veränderte Luft unathembar iſt, und die Flamme auslöſcht.

Andere Anſichten über die Atmoſphäre, um 1700.

Während man in England gegen das Ende des 17. Jahrhunderts, nach Mayow's und Willis' Bemühungen zu urtheilen, auf dem beſten Wege zu ſein ſchien, die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft, und insbeſondere denjenigen ihrer Beſtandtheile, welcher an der Verkalkung, der Verbrennung und dem Athmen activen Antheil nimmt, zu erkennen, ſchenkte man in den anderen Ländern dieſem Gegenſtande nur wenig Aufmerkſamkeit, und wo dies geſchah, verwickelte man ſich in irrigen Anſichten. So herrſchten in Deutſchland zu jener Zeit noch die verworrenen Meinungen von ſchwefligen, mercurialiſchen und ſalzigen Theilchen, die in der Luft ſeien. In dieſem Sinne behauptete der kurbrandenburgiſche Leibarzt Elsholz in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1675, die Luft enthalte ſalzige (ſaure) Beſtandtheile, denn Kolkothar (der Rückſtand von der Deſtillation des Eiſenvitriols) liefere bei wiederholter Deſtillation neuerdings Schwefelſäure, wenn er zuvor lange der Luft ausgeſetzt geweſen ſei; und die ſchwefligen Theile aus der Luft laſſen ſich nach ihm in gläſernen Gefäßen unter der Form eines braunen Pulvers aus den Sonnenſtrahlen ſammeln. So auch ſchloß Stahl noch in ſeiner »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen« (1723), daß in der Atmoſphäre Schwefelſäure enthalten ſei, weil aus einer (unreinen) Potaſchelöſung, welche der Luft lange ausgeſetzt bleibe, ſchwefelſaures Kali auskryſtalliſire. Und ſolche Behauptungen konnten bei vielen Chemi-

kern die richtigeren Anſichten verdrängen, welche Mayow und einige ſeiner Zeitgenoſſen über die Conſtitution der Luft aufgeſtellt hatten; wenig berückſichtigt wurden dieſe, und ſchon in der erſten Hälfte des 18. Jahrhunderts kaum mehr beachtet.

Hales' Anſichten über die Atmoſphäre.

So betrachtet Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die atmoſphäriſche Luft als ein Ganzes; er weiß wohl, daß die Luft durch die Verbrennung von Körpern in ihr nur vermindert, nicht gänzlich abſorbirt wird, allein er zieht daraus nicht den Schluß, daß nur ein Theil der Luft bei der Verbrennung mitwirkt. Er iſt der Anſicht, daß bei dem Athmen Luft von dem Blute in den Lungen abſorbirt wird, allein er läßt auch hier die Abſorption auf die ganze Luft, nicht auf nur einen Theil derſelben, gehen. So iſt Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) weit entfernt davon, zu glauben, die thieriſche Wärme hänge mit dem Athmungsproceſſe zuſammen, ſondern er ſtellt ſich vor, ſie entſtehe durch die Reibung des Blutes an den inneren Wandungen der Adern. An fluida tritu calorem non generant? fragt er, und fährt fort: si elastica, omnino. Si non elastica, difficulter. Unde aqua difficulter tritu calet. Attamen si fluida non elastica urgentur impetu summo, per angustissimos canales, calor ab attritu in iis suscipitur, quia Elementa ultima in his elastica utcunque videntur esse. Si vero fistulae elasticae sint, per quas liquor agitur, tum tanto ardentior poterit calor gigni. Hinc sanguis noster elasticus, per arterias elasticas violenter actus, calet in motu sanitatis. At vero, quo indoles sanguinis plus vergit in ingenium aquae neutiquam elasticae, eo minus caloris intra corpus producitur; aut etiam, quo in arteriis ipsis elater magis deficit. Das Athemholen hat nach Boerhave, ähnlich wie es ſchon Sylvius de le Boë (Seite 190) ſich gedacht hatte, den Zweck, das Blut in den Lungen abzukühlen, welches hier, wo es die ſtärkſte Reibung ausübe, ſich ſonſt ſo ſtark erhitzen würde, daß eine Zerſetzung deſſelben augenblicklich erfolgen müßte. Sanguis in arctos, elasticos, fortes canales arteriae pulmonalis, vi cordis dextri, atque molimine ingenti respirationis, pressus actusque, necessario per unum pulmonem fertur copia aeque magna, quam, eodem tempore, per universum corpus, omnesque ejusdem partes, simul. Hinc igitur idem sanguis nulla in parte corporis usque adeo atteri adeoque et calescere poterit, quam in pulmone solo. Foret ergo calor illius homini intolerabilis, imo lethalis. Verum aër, respirando ductus in pulmonem, est semper

Boerhave's Anſicht über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

frigidior longe, quam hic sanguis. Et, per Malpighiana, sanguis hic in arteriolas minimas fusus, quae vesiculis pulmonum tenuissimis applicantur undique, per superficies ergo incredibiliter latas, exponitur aëri per omnia momenta temporis renovato, adeoque semper frigido, unde sanguis, ex se, in nulla iterum totius corporis plaga refrigeratur plus, hoc respectu, quam in pulmone nostro. Vah! quae mirabilitas! ubi in alios, necessarios, usus maxime calefieri debebat sanguis, ibi rursum maxime refrigerari omnino debuit ob alias, aeque necessarias, causas. Salva vitae integritate, non poterat sanguis, chylusque recens, apte agi per omnes totius machinae fistulas vitales, nisi vi summi attritus solveretur in elementa subtilissima, maximeque divisa, in pulmonibus; id vero fieri haud poterat sine ingenti simul nato calore. Si autem ille tantus mansisset applicatus sanguini non refrigerato simul per alias, et quidem eodem pariter tempore applicatas, causas; omnis ille sanguis, inquam, brevissimo tempore, totus computruisset, atque sustulisset omnium sane pestilentialissimo morbo vitam. Auf diese Weise urtheilte Boerhave über das Athemholen und die thierische Wärme, mißtrauisch gemacht durch die großen Irrthümer, welche die iatrochemische Schule begangen hatte, gegen alle Erklärungsweisen, welche die Lebensprocesse auf chemische zurückzuführen suchten.

Black hat Nichts über die Zusammensetzung der Atmosphäre geäußert, wohl aber constatirte er (1757), daß bei dem Athmen fixe Luft erzeugt wird, dieselbe, welche die ätzenden Alkalien mild macht. Er überzeugte sich davon, weil die ausgeathmete Luft, durch ein Glasrohr in Kalkwasser geblasen, dieses fällt, und er glaubte, das Athmen bestehe vorzugsweise, wenn nicht ausschließlich, in der Verwandlung der atmosphärischen Luft in fixe.

Endlich kam die Zeit, wo durch die so verschiedenartigen Bestrebungen Priestley's, Scheele's und Lavoisier's die Constitution der Atmosphäre festgestellt und die Natur ihrer einzelnen Bestandtheile genauer untersucht wurde.

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Priestley's Arbeiten, welche hierher gehören, stehen keineswegs unter sich in einem streng folgerechten Zusammenhange; er entdeckte Vieles, was auf die Zusammensetzung der Atmosphäre Bezug hat, ehe er diesen Gegenstand als eigentliches Ziel seiner Untersuchungen sich vorsetzte. Schon 1771 fand er, daß die fixe Luft, welche sich bei dem Athmen bildet und die atmo-

sphärische Luft zur Unterhaltung des Lebensprocesses untauglich macht, durch die Pflanzen in solche verwandelt wird, welche wieder zum Athmen tauglich ist, allein noch wußte er nicht, daß in der Atmosphäre Ein Bestandtheil sich befindet, der allein den Lebensproceß unterhält, und in welchen die fixe Luft von den Pflanzen umgewandelt wird. Er entdeckte 1772 in dem Stickoxyd ein Mittel, diesen Bestandtheil der Luft quantitativ zu bestimmen, ohne noch sein Vorhandensein zu ahnen; nur empirisch wies er nach, daß dieses Gas mit atmosphärischer Luft eine um so beträchtlichere Raumsverminderung hervorbringt, je weniger sie bereits durch den Athmungsproceß verdorben ist. In demselben Jahre veröffentlichte er die Entdeckung, daß, wenn man Kohlen in einem mit Wasser abgesperrten Glasgefäße durch ein Brennglas entzündet, fixe Luft entsteht; daß ein Fünftheil von der angewandten Luft hierbei in fixe Luft umgewandelt und von Kalkwasser absorbirbar wird, daß die rückständige Luft weder das Verbrennen noch das Athmen zu unterhalten fähig ist, noch von einer feuchten Mischung aus Eisenfeile und Schwefel absorbirt wird. Er betrachtete weder diese rückständige Luft als einen Bestandtheil der Atmosphäre, noch jene Luft, welche bei der Verbrennung in fixe Luft umgewandelt wurde. Schon ein Jahr früher, wie er gleichfalls 1772 veröffentlichte, hatte er sogar diesen letztern Bestandtheil der Luft ziemlich rein erhalten, durch Erhitzung des Salpeters in einem Flintenlauf, und er hatte bemerkt, daß das sich hier entwickelnde Gas die Verbrennung ungemein befördert. Erst 1774 widmete er diesem Bestandtheile der Luft nähere Aufmerksamkeit; am 1. August dieses Jahres stellte er aus dem rothen Queckſilberkalk durch Erhitzung ein Gas dar, das vom Wasser nicht absorbirt wurde, und in welchem die Verbrennung mit größerer Lebhaftigkeit, als sonst, stattfand. Priestley's erste Schlußfolgerung erinnert, zum letzten Mal, an die salpetrigen Theilchen in der Luft, welche Hooke, Mayow und Willis supponirt hatten; die Eigenschaft des neuen Gases, auf verbrennende Substanzen ähnlich wie Salpeter zu wirken, leitete ihn zuerst auf die Vermuthung, der Queckſilberkalk, aus dem es ausgetrieben worden war, möge bei seiner Bereitung (durch) Erhitzen des Queckſilbers in offenen Gefäßen) etwas Salpeterartiges angezogen haben. Bei seinem Aufenthalt in Paris 1774 verschaffte er sich ganz reines Queckſilberoxyd, welches ihm dieselbe Luftart ergab. Er verglich sie mit einer andern, welche er schon früher entdeckt hatte, dem Stickoxydul, das gleichfalls die Verbrennung begünstigt, allein es war auch hiervon verschieden. Endlich prüfte er die Idee,

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Entdeckung des Sauerstoffgases.

ob das Queckſilber vielleicht bei ſeiner Bereitung dieſes Gas auf der Luft anziehe, an der Mennige, welche auf ähnliche Weiſe dargeſtellt wird, und er erhielt aus dieſer daſſelbe Gas. Er fand ſpäter, daß dieſe Luftart etwas ſchwerer iſt, als gewöhnliche Luft, und von 1775 an vertheidigte er die Anſicht, ſie ſei das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und des Verbrennens, ſie ſei reine, von Phlogiſton freie, alſo dephlogiſtiſirte Luft, und in der gemeinen Luft ſei ſie als Beſtandtheil enthalten, mit anderer Luft, phlogiſtiſirter, gemengt.

Rutherford's Entdeckung des Stickſtoffs.

In Beziehung auf dieſen andern Beſtandtheil der Luft hatte man inzwiſchen gleichfalls Fortſchritte gemacht. Prieſtley's Landsmann Rutherford zeigte 1772, daß, Hales' Anſicht (vergl. Seite 183) entgegen, die atmoſphäriſche Luft durch den Athmungsproceß nicht nur durch Beladung mit ſchädlichen Dämpfen verdorben wird, ſondern daß ſie einen Beſtandtheil in ſich enthält, welcher an und für ſich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unfähig iſt. Er ſtellte dieſen dadurch dar, daß er aus Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; der Rückſtand verlöſchte, im Widerſpruch gegen Hales' Behauptung, die Flamme und erſtickte die hineingebrachten Thiere.

Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Geordneter, als Prieſtley's Verſuche, und nach dem Ziel der Unterſuchung bewußter hinſtrebend, waren Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre. Sie ſind in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« zuſammengeſtellt, welche 1777 zuerſt gedruckt wurde, waren aber, wie Bergman in ſeinem Vorbericht erinnert, ſchon zwei Jahre früher vollendet, wornach alſo die hier zu erwähnenden Entdeckungen von 1774 und 1775 datiren. In dieſer Abhandlung ſtellt Scheele gleich nach der Einleitung den Satz auf: »Die Luft muß aus elaſtiſchen Flüſſigkeiten von zweierlei Art zuſammengeſetzt ſein.« Er beweist dies zunächſt durch eine Reihe von Verſuchen, wo durch gewiſſe (abſorbirende) Mittel ſtets nur ein Theil der atmoſphäriſchen Luft hinweggenommen wurde. In Gefäße von beſtimmtem Rauminhalt brachte er Schwefelleberſolution, eine Auflöſung von Kali, welche mit den Dämpfen von brennendem Schwefel geſättigt war, trocknende Oele, den feuchten Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit Kali, Eiſenfeile mit Waſſer und ähnliche Subſtanzen, und ſperrte die Gefäße ab; nach einiger Zeit öffnete er ſie unter Waſſer, und es fand ſich ſtets, daß jetzt weniger Luft in den Gefäßen enthalten war,

Entdeckung des Sauerſtoffs und des Stickſtoffs.

als zuerst; es fehlten 20 bis 30 Procent der ursprünglich angewandten Luft. Dabei bildete sich, wenn Schwefelleber als luftverminderndes Mittel angewandt wurde, Schwefelsäure Scheele erklärte sich den Vorgang folgendermaßen: Die Luft habe das Phlogiston, den einen Bestandtheil des Schwefels, an sich gezogen, wodurch der andere Bestandtheil, die Schwefelsäure, frei geworden sei; er glaubte zuerst, das Phlogiston habe die Eigenschaft, wenn es sich mit Luft verbinde, die Elasticität derselben zu vermindern, d. h. zu bewirken, daß sie einen kleinern Raum einnimmt, als vorher. Er sah aber auch ein, daß in diesem Falle die bei den Versuchen rückständig bleibende Luft specifisch schwerer sein müsse, als die atmosphärische, weil die erstere in diesem Falle nur die letztere auf einen kleinern Raum zusammendrückt und zudem noch mit Phlogiston beladen wäre. Allein zu seinem Erstaunen fand er diese rückständige Luft specifisch leichter, als die gemeine. Aus den vorhergehenden Versuchen glaubte also Scheele nur schließen zu können, daß die Luft aus zwei von einander verschiedenen Flüssigkeiten bestehe, von denen die eine (welche er verdorbene Luft nannte, weil sie das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten kann) gar keine Neigung habe, das Phlogiston an sich zu ziehen, die andere hingegen »zu solcher Attraction eigentlich aufgelegt sei und welche letztere zwischen dem dritten und vierten Theile von der ganzen Luftmasse ausmache«, wo aber diese letztere Luftart, nachdem sie sich mit dem Phlogiston verbunden habe, hinkomme, sei durch besondere Versuche zu bestimmen. Er stellte diese in folgender Weise an. Er ließ Phosphor oder Wasserstoffgas in einem abgesperrten Kolben brennen; es hatte beträchtliche Verminderung des Luftvolums Statt; wenn er ein Wachslicht oder Kohlen statt des Phosphors anwandte, so glaubte er keine Verminderung der Luft wahrzunehmen, aber er fand, daß sich dafür fixe Luft bildet, und zwar dem Raume nach so viel, als die Raumsverminderung der Luft bei den anderen Versuchen (mit Phosphor und Wasserstoffgas) betrug. Wohin aber in den letzteren Fällen die verschwindende Luft geht, konnte sich Scheele durch das Experiment nicht deutlich machen, und sein Drang nach einer Erklärung leitete ihn zu der verfehlten Hypothese, der bei der Verbrennung des Phosphors oder des Wasserstoffs verschwindende Theil der Luft vereinige sich mit dem Phlogiston zu Wärme, welche durch das Glas hindurch entweiche.

Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Diese falsche Theorie, daß die Wärme aus Phlogiston und einem Bestandtheile der atmosphärischen Luft zusammengesetzt sei, führte ihn indeß

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und Stickstoff.

ganz folgerecht zu der Darstellung des letztern Bestandtheils. Scheele hatte die verschiedenen Veränderungen der Salpetersäure genau studirt, er glaubte, die rauchende Salpetersäure sei reine Säure mit wenig Phlogiston; er stellte diese dar, indem er Salpeter mit Vitriolöl destillirte: bei Anwendung starker Hitze entstand ein Schäumen in der Retorte und ein Gas entwickelte sich bei der Bildung der rauchenden Salpetersäure, in welchem die Verbrennung mit größerer Flamme und blendenderem Lichte statthatte, und welches mit drei Theilen solcher Luft, wie sie aus gemeiner Luft nach dem Verbrennen des Phosphors übrig bleibt, gemischt, eine der gemeinen ganz gleiche Luft gab. Hier hatte Scheele den einen Bestandtheil der Luft dargestellt, den er wegen seiner Wirkung auf brennende Körper Feuerluft nannte; er glaubte ihn bei dieser Operation durch Zersetzung der Wärme erhalten zu haben, deren einer Bestandtheil, das Phlogiston, mit der Salpetersäure rauchende Säure gebildet habe, während der andere Bestandtheil, Feuerluft, dabei frei geworden sei.

Scheele suchte nun noch nach anderen Körpern, welche so starke Affinität zum Phlogiston haben, daß sie die Wärme zersetzen können. Für einen solchen hielt er den Braunstein, von dem er 1774 bereits gezeigt hatte, daß er selbst die Salzsäure dephlogistisiren könne. Er erinnerte sich jetzt auch der damals beobachteten Erscheinung, daß bei der Erhitzung des Braunsteins mit Schwefelsäure in einem offenen Tiegel Kohlenstaub, welcher zufällig hinzukam, mit blendendem Glanze verbrannte. Er destillirte also jetzt Braunstein mit Schwefelsäure und sammelte das sich entwickelnde Gas; es war Feuerluft. Braunstein mit Phosphorsäure ergab dasselbe Gas; er glaubte es auch durch die Erhitzung von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Queckſilber ebenso rein zu erhalten, aber am besten und wohlfeilsten durch die Erhitzung des Salpeters. Stets bilde es sich hier durch Zersetzung der Wärme; bei der Darstellung aus Salpeter gehe das Phlogiston der Wärme an den Salpeter, und es entstehe ein Salz aus phlogistisirter Salpetersäure und Kali; die Feuerluft der Wärme werde frei. Ebenso reducire die Wärme den Silber-, Gold- und Queckſilberkalk; ihr Phlogiston mache diese Kalke zu Metallen, ihre Feuerluft werde frei.

Von dieser Feuerluft wies nun Scheele nach, daß sie in der Atmosphäre enthalten ist und den Theil derselben bildet, welcher bei der Verbrennung, bei dem Athmen, bei der Einwirkung von Schwefelleber u. s. w.

verschwindet. Reine Feuerluft verschwand gänzlich, wenn Phosphor in ihr entzündet wurde; aus Mischungen von Feuerluft und verdorbener Luft verschwand durch das Brennen des Phosphors gerade so viel dem Raume nach, als die zugesetzte Feuerluft betragen hatte. Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und den Stickstoff.

Scheele schloß richtig, da die verdorbene Luft, der eine Bestandtheil der Atmosphäre, specifisch leichter sei, als diese, müsse die Feuerluft, der andere Bestandtheil, specifisch schwerer sein, und bestätigte diese Folgerung durch directe Wägung.

Er zeigte weiter, daß nur die Feuerluft aus der Atmosphäre bei dem Athmen verbraucht wird, und daß sich dabei fixe Luft bildet.

Nach Scheele's Ansichten, wie er sie 1777 aussprach, stammt also das künstlich darzustellende Sauerstoffgas meist aus der Wärme, die man auf solche Körper wirken läßt, welche Verwandtschaft zum Phlogiston haben. Daß der Sauerstoff Bestandtheil der Metallkalke sei, spricht er nicht bestimmt aus; man könnte im Gegentheil aus vielen seiner Aeußerungen eher schließen, er glaube es nicht; allein er fand, daß sich aus den Kalken edler Metalle Feuerluft entwickeln läßt, und außerdem äußert er sich auch, er betrachte die Metallkalke als den Säuren ganz analog; in Hinsicht auf die letzteren aber spricht er aus, daß sie alle aus der Feuerluft ihren Ursprung nehmen (vergl. Seite 17), und hiernach scheint es, als ob er auch in den Metallkalken einen Gehalt an Sauerstoff vermuthet habe. — Auf seine theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas werde ich weiter unten, bei der Zusammenstellung der verschiedenen Meinungen über diesen Gegenstand, zurückkommen. Beendigen wir zuvor die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre und über die Entdeckung des Sauerstoffs durch die Angabe von Lavoisier's Arbeiten, welche hierher gehören.

In Bezug auf die ersten Untersuchungen Lavoisier's, welche das Verhalten der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung zum Gegenstande haben, wurde bereits früher (Seite 145) hervorgehoben, daß Lavoisier bis zu 1774 die Luft nicht als eine Zusammensetzung verschiedener Bestandtheile ansah. In seiner ersten Note von 1772 über die Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung schrieb er diese geradezu einer Absorption von Luft, nicht eines einzelnen Bestandtheils der Luft, zu. — In seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) leitet er seine Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung damit ein, daß er sagt, wie er auf die Vermuthung gekommen sei, die Luft des Dunstkreises oder eine in der Luft befindliche elastische Flüssigkeit könne sich mit den Metallen vereinigen; und er schließt die Mittheilung dieser Versuche mit der Bemerkung, die in der Luft verbreitete, bindbare elastische Flüssigkeit möge vielleicht zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten in veränderlicher Menge vorhanden sein. Allein nirgends findet sich damals noch eine genauere Ansicht über diesen etwaigen Bestandtheil der Luft bei ihm ausgesprochen. In derselben Schrift theilte er Versuche über die Verbrennung des Phosphors in abgeschlossener Luft mit; der Raum derselben würde dadurch höchstens um ein Fünftheil vermindert. Lavoisier untersuchte, was die Ursache davon sein möge, daß die Luft nicht ganz absorbirt wird; er glaubte zuerst, der Phosphor brenne nur so lange, als noch Wasser in der Luft aufgelöst sei; Versuche, wo er die Luft während des Verbrennens feucht erhielt, zeigten ihm das Irrige seiner Meinung. Er kam indeß auch wieder nur zu dem Schluß, die atmosphärische Luft oder eine in ihr befindliche elastische Flüssigkeit trete dem Phosphor bei dem Verbrennen zu, ohne über diese letztere zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen.

Am 1. August 1774 entdeckte Priestley das Sauerstoffgas; er kam bald darauf nach Paris und machte Lavoisier mit dieser Entdeckung bekannt. Im November desselben Jahres las Lavoisier vor der Pariser Akademie eine Abhandlung sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, und hier äußerte er sich zuerst bestimmter über die Zusammensetzung der Luft aus zwei verschiedenen Gasen. Er sagt hier, die Luft, welche sich mit dem Zinn bei der Calcination verbinde, könne hinsichtlich ihres specifischen Gewichts von der gemeinen Luft nicht sehr verschieden sein, da bei der Verkalkung des Zinns in verschlossenen Retorten (vergleiche Seite 305 im I. Theil) die nach dem Oeffnen derselben eindringende gemeine Luft gerade so viel wiege, als das Zinn durch die Verkalkung an Gewicht zugenommen habe. Doch habe er Gründe, zu glauben, der Theil der Luft, welcher bei der Verkalkung an das Zinn trete, sei etwas specifisch schwerer, als die gemeine Luft, die bei der Verkalkung zurückbleibende Luft etwas specifisch leichter. Er sei auf die Muthmaßung gekommen, die gemeine Luft sei zusammengesetzt, und Versuche über die Verkalkung und Reduction des Queckſilbers haben ihn sehr in dieser Meinung bestärkt. Er glaube verkündigen zu können, daß nicht die ganze atmosphärische Luft zum

Athmen tauglich sei, sondern nur der Bestandtheil derselben, welcher bei der Verkalkung der Metalle an diese trete; der andere Bestandtheil sei eine mofette, welche weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten könne. Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Hier ist mit keinem Worte auf die Mittheilung Bezug genommen, welche ihm Priestley über die Entwicklung eines Gases bei der Reduction des Queckſilberkalkes durch bloße Hitze gemacht hatte. Dies wird noch auffallender, wenn man die Abhandlung durchgeht, welche Lavoisier um Ostern 1775 vor der Akademie sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination las. Hier ist förmlich ein Weg angegeben, auf welchem Lavoisier zu den Resultaten gelangt, die ihm Priestley mitgetheilt hatte; er reducirt Queckſilberkalk mit Kohle, und erhält fixe Luft, wie bei der Reduction anderer Metalle; er reducirt Queckſilberkalk durch bloße Hitze und findet mit Erstauuen, daß die sich entwickelnde Luft (die schon von Priestley als eigenthümlich erkannte Luft) nicht fixe Luft ist, daß sie das Athmen und das Verbrennen ausgezeichnet unterhält; und er schließt, daß sie der Bestandtheil der Atmosphäre sei, welcher das Athmen und Verbrennen unterhält und bei der Calcination der Metalle sich mit ihnen vereinigt.

Einige Jahre hindurch bezeichnete Lavoisier das Sauerstoffgas gewöhnlich als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte genannt habe, ohne diesen als Entdecker zu nennen. In den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 findet sich aber eine Abhandlung über die Anwendung des Sauerstoffgases zur Vermehrung der Hitze, und hierin sagt Lavoisier: »Man wird sich erinnern, daß ich in der Ostersitzung 1775 dem Publikum die Entdeckung einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher mit Herrn Trudaine gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch ganz unbekannt war und die wir durch Reduction des Mercurius praecipitatus per se erhalten hatten. Herr Priestley, der diese Luftart beinahe zu gleicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube selbst noch wohl vor mir, nennt sie dephlogistisirte Luft« *).

*) Priestley äußert sich über Lavoisier's Ansprüche in seiner letzten Schrift: The doctrine of Phlogiston established etc. (1800), bei Gelegenheit einer andern Reclamation: Now that I am on the subject of the right of discoveries, I will, as the Spaniards say, leave no ink of this kind in my inkhorn, hoping it will be the last time that I shall have any occasion to trouble the public about it. Mr. Lavoisier says (Elements

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Von 1775 an betrachtete Lavoisier die atmosphärische Luft als aus Sauerstoffgas und Stickgas zusammengesetzt, und diese Ansicht über die Atmosphäre kann seit dieser Zeit als von den bedeutendsten Repräsentanten aller Parteien in der Chemie anerkannt betrachtet werden, so verschieden auch damals noch die Meinungen über den eigentlichen Unterschied zwischen Sauerstoffgas und Stickgas waren. Wir können somit die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der gemeinen Luft hier schließen (was die Kohlensäure in ihr angeht, werde ich bei der Geschichte dieses Körpers über den Nachweis desselben in der Luft das Genauere mittheilen). Wir wollen jetzt noch Einiges über die Darstellung, Benennung und Anwendung der Bestandtheile der Luft, über ihr quantitatives Vorkommen in der Atmosphäre und über die theoretischen Ansichten in Betreff derselben durchgehen.

Bereitung des Sauerstoffs.

Den Sauerstoff, dessen Dasein in der Atmosphäre durch Mayow gemuthmaßt, durch Priestley, Scheele und Lavoisier bewiesen wurde, und dessen isolirte Darstellung die beiden Ersteren entdeckten, nachdem ihn schon Hales 1727 aus Mennige (vergl. Seite 140), Priestley 1771 aus Salpeter (vergl. Seite 199), und Bayen 1774 aus Quecksilberoxyd (vergl. Seite 145 f.) entwickelt hatten, ohne seine Eigenthümlichkeit zu erkennen — den Sauerstoff bereitete Priestley 1774 aus Quecksilberoxyd und aus Mennige, später (wie er 1775) aus Salpeter und (wie er

---

of chemistry, English translation, p. 36): »This species of air (meaning dephlogisticated) was discovered almost at the same time by Mr. Priestley, Mr. Scheele and myself.« The case was this: Having made the discovery some time before I was in Paris in 1774, I mentioned it at the table of Mr. Lavoisier, when most of the philosophical people in the city were present; saying that it was a kind of air in which a candle burned much better than in common air, but I had not then given it any name. At this all the company, et Mr. et Madame Lavoisier as much as any, expressed great surprise; I told them I had gotten it from praecipitate per se and also from red lead. Speaking French very imperfectly and being little acquainted with the terms of chemistry, I said plomb rouge, which was not unterstood till M. Macquer said: »I must mean minium.« — Mr. Scheele's discovery was certainly independent of mine, though I believe not made quite so early.

1779 veröffentlichte) aus Braunstein. Scheele gab (1777) als Mittel, ihn zu erhalten, die Oxyde edler Metalle, Salpeter und Braunstein an; der letztere gebe sie beim Erhitzen für sich und auch mit Schwefelsäure. Lavoisier bereitete sie gleichfalls aus diesen Substanzen; aus chlorsaurem Kali erhielt es zuerst Berthollet 1785.

Anwendung zur Wärmeerzeugung.

Daß das Sauerstoffgas das Verbrennen ausgezeichnet unterhält, ließ es zuerst von Priestley als eine eigenthümliche Luftart erkannt werden; Priestley schlug auch bereits (1775) vor, es zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen anzuwenden; Lavoisier beschrieb in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 einen Apparat zu diesem Zweck, und in denen für 1783 eine große Menge damit angestellter Versuche.

Ansichten über das Athmen.

Daß nur der Sauerstoff in der Atmosphäre zur Unterhaltung des Verbrennens beiträgt, bewies besonders Lavoisier (vergl. die Geschichte der Verbrennungstheorien in diesem Theile). Daß der Sauerstoff das Athmen vollkommener unterhält, als die gemeine Luft, fand Priestley 1775, welcher schon vorher das von Black gefundene Resultat, daß sich bei dem Athmen fixe Luft bildet, bestätigt hatte. Priestley erklärte die Erscheinung, daß die Luft durch das Athmen unfähig gemacht wird, diesen Proceß weiter zu unterhalten, durch die Annahme, es verbinde sich hierbei, wie bei der Verbrennung, Phlogiston mit dem Sauerstoff in der Luft, welcher letztere nur eine gewisse Menge von Phlogiston aufzunehmen im Stande sei; er behauptete (1776), daß der Sauerstoff dem Blute durch seine Action in der Lunge auf dasselbe die röthere Farbe ertheile. Die Bildung der fixen Luft bei dem Athmen bewies auch Scheele 1777. Von demselben Jahre datirt Lavoisier's Abhandlung sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. Lavoisier zeigte hier, daß der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei dem Athmen in ein nahe gleiches Volum fixer Luft verwandelt werde; er glaubte, in zweierlei Weise lasse sich dies erklären, entweder nehme der Sauerstoff in der Lunge Kohlenstoff aus dem Blute auf und verwandle sich in fixe Luft (diese Umwandlung gehe in der Lunge vor sich), oder der Sauerstoff werde in der Lunge von dem Blute absorbirt, während zugleich ein entsprechendes Volum Kohlensäure aus dem Blute sich entwickle (die Bildung der Kohlensäure finde nicht ausschließlich in der Lunge Statt). Lavoisier hielt das Letztere für wahrscheinlicher, daß nämlich der Sauerstoff nicht

Lavoisier's Ansichten über das Athmen.

sogleich aus der Lunge als Kohlensäure wieder austrete, sondern von dem Blute aufgenommen werde und seinem Kreislauf folge, und zwar, weil das Blut nach seinem Durchgange durch die Lunge eine hochrothe Farbe habe, welche eine Aufnahme von Sauerstoff nachweise; das Blut werde durch die Vereinigung mit Sauerstoff röther, sowie auch Eisen, Quecksilber und Blei mit Sauerstoff rothe Verbindungen geben. — In einer Abhandlung über die Wärme, welche Lavoisier und La Place 1783 publicirten, sprachen sie ihre Ansicht aus, daß die thierische Wärme, wenigstens größtentheils, von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch die Umwandlung des Sauerstoffs in fixe Luft bei dem Athmen erzeugt werde. Lavoisier vereinigte sich sodann mit Seguin zu Versuchen über die Respiration und Perspiration; in einer vor der Pariser Akademie 1790 gelesenen Abhandlung betrachtete er die Wärmeerzeugung in dem Thierkörper als nur durch eine langsame Verbrennung hervorgebracht; er entwickelte hier bereits, wie in dem Körper des Menschen in kalten Gegenden mehr Wärme erzeugt werden müsse, als in warmen, damit die Temperatur desselben immer gleich bleibe, und wie dieses dadurch bewerkstelligt werde, daß die kältere Luft dichter sei, und also mehr Sauerstoff in derselben Zeit in die Lungen aufgenommen werde. — Die Arbeiten Lavoisier's und Seguin's eröffnen die Ansichten und Discussionen über die Respiration, welche als neuere und noch gegenwärtig die Naturforscher beschäftigende außer unserem Kreise der Berichterstattung liegen.

Entwicklung des Sauerstoffs durch Pflanzen.

Priestley fand 1771, daß fixe Luft durch in ihr befindliche grüne Pflanzen die Fähigkeit erhält, die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten, daß diese Veränderung jedoch nur bei dem Tageslichte vor sich geht. Die Entwicklung von Sauerstoffgas aus grünenden Pflanzen untersuchten zunächst hauptsächlich Ingenhouß (1779) und Senebier (1782).

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

In welchen Mengenverhältnissen die beiden Bestandtheile der Luft in ihr enthalten sind, wurde sogleich nach der Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre mit Eifer untersucht. Schon vor der Entdeckung des Sauerstoffgases, 1772, fand Priestley, daß das Salpetergas sich um so stärker mit Luft verdichtet, je weniger die letztere bereits durch Athmen und Verbrennen verdorben ist, und er schlug das erstere Gas bereits damals vor, um die Güte der atmosphärischen Luft zu prüfen. Er versicherte, mittelst

dessselben einen Unterschied in der Reinheit der Luft in seinem Laboratorium, wo mehrere Menschen geathmet hatten, und der Luft außerhalb desselben nachgewiesen zu haben. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmten die Menge desselben in der Atmosphäre zuerst hauptsächlich Fontana*) (Descrizioni ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrita dell' aria, 1774) und Landriani (Ricerche fisiche intorno alla salubrita dell' aria, 1775). Beide bedienten sich des Salpetergases als Prüfungsmittels; Instrumente zu diesem Zwecke erhielten von Landriani die Bezeichnung Eudiometer, das mit Salpetergas wurde als das Fontana'sche unterschieden. Nach den Resultaten, welche man zu jener Zeit erhielt, setzte man die in der Luft enthaltene Sauerstoffmenge zu 25 bis 18 Volumprocenten fest. Landriani versicherte, das Eudiometer gebe ihm immer den Sauerstoffgehalt so an, wie es die tägliche Erfahrung erwarten lasse, bei gesundem Wetter sei mehr, bei ungesundem weniger Sauerstoffgas in ihr enthalten; und an verschiedenen Orten fand man die Güte der Luft so verschieden, daß Magelhaens 1777 äußerte, es sei jetzt ein wesentliches Erforderniß, die Luft an einem Orte auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, ehe man eine Niederlassung oder auch nur die Erbauung eines Landhauses ausführe.

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Scheele wandte andere Mittel an, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre zu bestimmen. Er entfernte ihn (Abhandlung über Luft und Feuer, 1777) mittelst einer Auflösung von Schwefelleber, mittelst langsam oder schnell verbrennenden Phosphors, mittelst Eisenoxyduls, welches aus Eisenvitriol frisch gefällt und in Wasser suspendirt war; er fand so die Luftverminderung (den Sauerstoffgehalt) zu 25 bis 33 Volumprocenten. — Während des Jahres 1778 stellte er fortwährend Versuche über den Sauerstoffgehalt der Luft an, und wandte jetzt als eudiometrisches Mittel eine

*) Felix Fontana, geboren 1730 zu Pomarolo bei Roveredo in Tyrol, studirte auf den Schulen zu Roveredo und Verona, und dann auf den Universitäten zu Padua und Bologna. Er wurde Professor der Physik an der Universität zu Pisa, und später als Professor der Mathematik und Director des Naturalienkabinets nach Florenz berufen. Er starb 1805. Von ihm erschienen noch: Opuscoli scientifici (1783); Recherches physiques sur la nature de l'air nitreux et de l'air dephlogistiqué (1776); Traité sur le venin de la vipère, sur les poisons américains, sur le laurier cerise et sur quelques autres poisons végétaux (1781); und einzelne Abhandlungen in den Memorie di matematica e fisica della (zu Verona gegründeten) Societa italiana, den Abhandlungen der Turiner Akademie, den Philosophical transactions, den Annales de Chimie, dem Journal de Physique u. a.

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Mischung aus Eisenfeile, Schwefel und Luft an; als Resultat glaubte er erhalten zu haben, daß die Luft $^{9}/_{33}$ oder etwa 27 Volumprocente Sauerstoff enthalte.

Lavoisier äußert in seiner Abhandlung über den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure (1776), daß die Luft $^{1}/_{4}$ ihres Volums (25 Procente) Sauerstoff enthalte. In seinen Versuchen über die Bildung der Phosphorsäure (1777) ergab sich ihm zwar bei der Verbrennung des Phosphors in gemeiner Luft immer nur eine Verminderung um $^{1}/_{5}$ ihres Volums, allein er beharrte doch bei seiner frühern Annahme. In seiner Abhandlung über das Athmen (gleichfalls 1777) giebt er den Sauerstoffgehalt zu $^{1}/_{5}$, in der über die Verbrennung von Kerzen in der Luft (in demselben Jahre) wieder zu $^{1}/_{4}$ an. In Versuchen, welche er mittelst des Salpetergaseudiometers anstellte, erhielt er übereinstimmend 25 Volumprocente Sauerstoffgas aus der Luft. In einer Abhandlung, welche die Mémoires de l'Academie royale de médecine pour les années 1782 et 1783 (1787 publicirt) enthalten, und die über die Veränderungen der Luft unter dem Einflusse vieler Menschen handelt, giebt Lavoisier das normale Verhältniß zu 27 bis 28 Volume Sauerstoff auf 73 bis 72 Volume Stickgas an. In der obern Luft aus einem Krankenzimmer in einem großen Hospital fand er $18^{1}/_{2}$ Volumprocente, in der aus einem Theater bei gefülltem Hause 21 Volumprocente Sauerstoffgas.

So blieb noch immer eine große Unsicherheit hinsichtlich des normalen Sauerstoffgehalts der Luft, und sehr verschieden ausfallende Angaben konnten nicht als falsche zurückgewiesen werden. So erklärte man sich die gesundere Lage der Seestädte nach Versuchen von Ingenhouß, welche für die Seeluft einen beträchtlich höhern Gehalt an Sauerstoff ergaben, als für die des Binnenlandes, und das Ungesunde der Krankenzimmer nach Versuchen von Sigaud de la Fond, welcher stets in dieser weniger Sauerstoff, als in der gemeinen Luft fand; so wunderte man sich sehr, daß das gelbe Fieber auf Martinique zu einer Zeit herrschen konnte, wo doch nach eines Engländers Davidson Versuchen die Luft dort 67 Volumprocente Lebensluft enthielt. Solche Resultate ergab das damals vorzugsweise angewandte Salpetergaseudiometer; die Fehlerquellen desselben untersuchte gründlich zuerst Cavendish (1783), und stellte fest, daß die bisher gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Luft nur in Versuchsfehlern ihren Grund hatten, und daß das Verhältniß der Bestand-

theile der Atmosphäre constant ist. Er schloß aus seinen Beobachtungen, die Luft enthalte 20,84 Volumprocente Sauerstoffgas. Daß das Zusammensetzungsverhältniß der Luft constant sei, wurde bald bestätigt, wenn auch einzelne Chemiker den Sauerstoffgehalt etwas abweichend von Cavendish's Resultate fanden. Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Durch Cavendish's Versuche war man auf die Unsicherheit des Salpetergaseudiometers aufmerksam geworden, und obgleich dieser Gelehrte selbst sich noch desselben bediente, fanden doch jetzt Vorschläge zur Benutzung anderer Hülfsmittel mehr Aufmerksamkeit. Die schon von Scheele angewandten Substanzen zur Sauerstoffabsorption wurden versucht; so schlugen Guyton de Morveau (1788) Schwefelleberlösung, Achard (1784), Seguin (1791), Reboul (1792) u. A. rasch verbrennenden, Berthollet (1795) und Gren (1798) langsam verbrennenden Phosphor als eudiometrische Mittel vor; Volta*) benutzte schon 1778 das Wasserstoffgas als solches. Wir übergehen hier die anderen zahlreichen Vorschläge, welche damals noch gemacht wurden, und namentlich die im jetzigen Jahrhundert veröffentlichten; unter den ersteren sind manche, welche erst viel später wieder als neue vorgebracht wurden; so gab schon 1784 ein Spanier Luzuriaga an, sie durch Schütteln mit Bleikörnern vollständig zu zerlegen.

*) Alexander Volta, geboren zu Como 1745, wandte sich früh den Naturwissenschaften und namentlich der Untersuchung der Elektricität zu. Seine Entdeckungen des Elektrophors (1775), des Condensators (1782), der nach ihm benannten Säule (1800) u. A. machen seinen Namen unsterblich. — Seit 1774 war Volta Professor der Physik zu Pavia; 1801 von Napoleon nach Paris berufen, wurde er von diesem zum Grafen ernannt und in jeder Weise ausgezeichnet. Nach dreißigjährigem Wirken an der Universität zu Pavia gab er seine Lehrstelle auf; zum Senator des damals bestehenden Königreichs Italien ernannt, beschäftigte er sich jetzt weniger mit naturhistorischen Untersuchungen. 1815 wurde ihm das Amt eines Directors der philosophischen Studien zu Pavia übertragen. Seine letzten Jahre verlebte er zu Como, wo er 1826 starb. Seine Schriften, soweit sie für die Chemie specielles Interesse haben, sind: Proposizioni ed esperienze di aerologia (1776), und Lettera sull' aria inflammabile nativa delle paludi (zuerst 1776 erschienen); chemische Abhandlungen von ihm finden sich noch in Brugnatelli's Annali di Chimica. Eine Collezione delle opere del conte Alessandro Volta erschien 1816 in fünf Bänden, durch Vincenzo Antinori besorgt.

Benennungen des Sauerstoffs.

Was die Benennungen des Sauerstoffgases betrifft, so bezeichnete es Priestley (1775) als dephlogistisirte Luft, welchen Namen die meisten Anhänger der Phlogistontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft. Condorcet, welcher die geschichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariser Akademie damals schrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein. Andere bezeichneten das Sauerstoffgas als principium sorbile, das absorbirbare Princip der Luft, im Gegensatz zu dem Stickstoff; so namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoisier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte nenne, oder durch Umschreibungen, so 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, sagte er, er wolle den gemeinsamen Bestandtheil derselben, die sogenannte dephlogistisirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechischen Ausdruck vorziehen sollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlensäure, welche sich in den Memoiren der Pariser Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Substanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und seit dieser Zeit ist dieser Ausdruck in dem antiphlogistischen Systeme in Gebrauch.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Die theoretischen Ansichten über den Sauerstoff waren in der ersten Zeit nach seiner Entdeckung sehr verworren. Priestley glaubte, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlensäure, welche beiden letzteren Substanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zusammensetzung des Sauerstoffgases; zuerst meinte er, es sei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpetersäure und wenig Phlogiston; dann, es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder sonst etwas umgeändert sei; nachher, es enthalte wenig Phlogiston, eine, vielleicht eisenartige, Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; und zuletzt ver-

warf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas zuerst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs.

Eine ähnliche Confusion, wie in den theoretischen Ansichten über den Sauerstoff, herrschte bei den Phlogistikern darüber, als was das Stickgas zu betrachten sei. Wir sahen oben, daß dieser Stoff — welchen schon Mayow (Seite 194) 1669 aus der atmosphärischen Luft durch Absorption der in ihr durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und Hawksbee (S. 196) 1710 aus der Luft durch die Einwirkung glühender Metalle dargestellt hatten — von Rutherford (Seite 200) 1772 als eine eigenthümliche Luftart erkannt wurde. Priestley und genauer Scheele und Lavoisier untersuchten sie zunächst; sie fanden sie leichter als gemeine Luft und ermittelten ihr Verhalten zu anderen Körpern. Sie bereiteten das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorbirenlassen des Sauerstoffs. Fourcroy entdeckte es (1788) in den Schwimmblasen von Fischen und zeigte, daß es ein Bestandtheil aller thierischen Stoffe sei, was namentlich Berthollet (1791) bestätigte, welcher auch zur Gewinnung desselben das Erhitzen von thierischen Theilen mit Salpetersäure vorschlug.

Benennungen des Stickstoffs.

Die Gasart nun, welche mit Sauerstoff die atmosphärische Luft constituirt, nannte Priestley (1775) phlogistisirte Luft, Scheele (1777) verdorbene Luft. Oft wurde sie auch, wie die Kohlensäure, mit welcher sie die erstickende Eigenschaft theilt, mephitische Luft genannt. Nach der Entdeckung, daß sie in die Zusammensetzung der Salpetersäure eingeht, schlug Chaptal dafür den Namen Nitrogène vor; nachdem man sie in dem Ammoniak als Bestandtheil kennen gelernt hatte, wollte sie Fourcroy Alcaligène genannt wissen. Lavoisier bezeichnete sie anfangs als mofette atmospherique, seit der Einführung der neuern Nomenclatur aber (1787) als Azote.

Diese letzte Benennung (aus dem α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) wählte Lavoisier, um an die erstickende Eigenschaft des fraglichen Gases zu erinnern. Das Wort Azot ist indeß in der Chemie schon viel länger gebraucht, aber in einem andern Sinne. Unter Azot, Azoth oder auch Azoc (denn so verschieden wird das Wort geschrieben) verstanden die Alchemisten die hypothetische Substanz, welche sonst Mercur der Weisen heißt (vergl. Seite 224 f. im II. Theil); seltener den Körper, welchen man aus dem Mercur der Weisen darstellen wollte, den Stein der Weisen selbst. Das Wort Azoth findet sich in den alchemistischen Schriften seit dem 13. Jahrhundert; es ist ungewiß, woher es stammt.

Benennungen des Stickstoffs.

Nach Einigen soll es ein chaldäisches, oder hebräisches, oder arabisches Wort sein, welches ganz dasselbe bedeute, wie Queckſilber, und Libavius führte zur Unterſtützung dieſer Meinung an, daß die Spanier zu ſeiner Zeit das Queckſilber manchmal Azogue, offenbar aus Azoc entſtanden, genannt hätten, welches Wort von den Arabern ihnen zugekommen ſei. Andere leiten es ſo ab, daß der Mercur der Weiſen, als der Erzeuger des Steins der Weiſen und ſomit als Inbegriff alles Heils (vergl. die Geſchichte der Alchemie im II. Theil, Seite 182), durch den Anfangsbuchſtaben faſt aller Alphabete (A) und die letzten Buchſtaben des lateiniſchen, griechiſchen und hebräiſchen Alphabets (Z, O, TH) bezeichnet worden ſei, um ausdrücklich anzudeuten, daß er alles Andere in ſich enthalte. Wieder Andere meinen, das Wort komme aus dem Griechiſchen, und der Mercur der Weiſen ſei nach ſeiner wirklichen Darſtellung das μυστήριον ἄζωτον (secretum denudatum, enthülltes Geheimniß) genannt worden, abgekürzt Azot. — Das Wort wird übrigens in einigen alchemiſtiſchen Schriften ſehr willkürlich gebraucht; ſo bedeutet es bei Paracelſus manchmal ein Hülfsmittel gegen Zauberei, welches ſo kräftig ſei, daß man ſelbſt den Teufel damit verjagen könne, und in einer andern Schrift, welche Paracelſus Azoth betitelt hat, ſoll ihm (nach Ausſage der nächſten Nachfolger des Verfaſſers) der Collectivbegriff der Entſtehung, des Falles und der Wiederauferſtehung des Menſchengeſchlechts untergelegt ſein. Der Gebrauch des Wortes als eines mit »Mercur der Weiſen« gleichbedeutenden war indeß der bei weitem häufigere.

Theoretiſche Anſichten über den Stickſtoff.

Wir wollen ſchon an dieſem Orte die verſchiedenen Anſichten über die Conſtitution des Stickſtoffs einſchalten, obgleich dieſe weſentlich durch die erſt nachher zu beſprechende Entdeckung des Stickſtoffgehalts in der Salpeterſäure (1784) und im Ammoniak (1785) bedingt wurden.

Die früheſte Anſicht über die Natur des Stickgaſes war die, daß es aus atmoſphäriſcher Luft oder aus Sauerſtoffluft beſtehe, welche mit Phlogiſton überladen ſei (die atmoſphäriſche Luft ſelbſt hielt man für theilweiſe phlogiſtiſirtes Sauerſtoffgas). Dieſe Anſicht, welche ſich der ſeither herrſchenden anſchloß, daß die Luft durch Aufnahme von Phlogiſton aus athmenden Thieren oder brennenden Subſtanzen zur weitern Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig gemacht werde — ſprach Prieſtley 1774 aus, und die meiſten Anhänger der Phlogiſtontheorie folgten ihm. Die Ver-

Theoretiſche Anſichten über den Stickſtoff.

wirrung, welche über Kohlenſäure und Stickgas herrſchte (beide bezeichnete man, wie ſchon bemerkt, als mephitiſche Luft), trug weſentlich dazu bei, daß dieſe falſche Annahme ſich länger erhielt, als es ſonſt wohl der Fall geweſen wäre. Gren ſuchte 1786 zu zeigen, daß ein gewiſſes Volum Luft bei der Aufnahme von Phlogiſton (indem man z. B. Phosphor in ihm verbrenne) nothwendig kleiner werden müſſe, da eine Gewichtsverminderung durch Aufnahme des negativ ſchweren Phlogiſtons (vergl. Seite 150) mit einer Volumsverminderung verbunden ſein müſſe. Meiſt nahm man an, es bilde ſich Kohlenſäure, wenn mehr Phlogiſton, Stickgas, wenn weniger davon ſich mit reiner Luft vereinige; ſo meinte z. B. Watt zu jener Zeit, und damit ſtimmte Volta's Anſicht überein, wonach der Stickſtoff aus der Ueberſättigung der Kohlenſäure mit Phlogiſton hervorgehen ſollte. Cavendiſh, welcher 1784 fand, daß ſich aus der Vereinigung des Stickgaſes mit dem Sauerſtoff Salpeterſäure bildet, war der Meinung, nach der phlogiſtiſchen Theorie laſſe ſich die Erſcheinung ſo erklären, daß man den Stickſtoff als phlogiſtiſirte Salpeterſäure betrachte; wie die Schwefelſäure durch Aufnahme von Phlogiſton in ſchweflige Säure und Schwefel übergehe, welcher letztere ſein Phlogiſton an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgebe, ſo bilde die Salpeterſäure entſprechend durch Verbindung mit Phlogiſton ſalpetrige Säure und Salpetergas und Stickſtoff. Auch Bergman und Scheele waren der Anſicht, der Stickſtoff ſei Salpeterſäure, welche durch Aufnahme von Phlogiſton luftförmig gemacht worden ſei.

Die Anſichten der Antiphlogiſtiker in Betreff dieſes Gegenſtandes waren von Anfang an viel klarer. Zwar äußerte Lavoiſier 1774 bei Gelegenheit, daß er die Zuſammenſetzung der gemeinen Luft aus zwei verſchiedenen Gasarten beſprach, er vermuthe, daß der Beſtandtheil der Luft, welcher das Athmen nicht unterhalten könne, ſelbſt ſehr zuſammengeſetzt ſei, allein er behandelte ihn doch in ſeinen folgenden Arbeiten ſtets als einen einfachen Körper, und in der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) wurde er den Elementen zugerechnet.

Angebliche Verwandlung des Waſſers in Stickgas.

Zweifel an der chemiſchen Einfachheit des Stickſtoffs veranlaßten indeß damals bei mehreren Chemikern die Beobachtungen, welche man über eine anſcheinende Verwandlung des Waſſers in Stickgas gemacht hatte. Prieſtley hatte 1774 gefunden, daß, wenn man Waſſerdämpfe durch eine glühende irdene Röhre leitet, (unreines) Stickgas zum Vorſchein kommt. Dieſe

Versuche wurden vielfach wiederholt; Westrumb folgerte 1785 daraus, das Wasser gehe durch Vereinigung mit Feuermaterie in Stickgas über; ebenso Achard zu derselben Zeit. Auch Trommsdorff 1792, Wiegleb 1796, Wurzer 1798 und Andere glaubten an diese Verwandlung des Wassers in Stickgas, und wollten diese auch beobachtet haben, wenn sie Wasserdämpfe durch glühende Glas- oder Metallröhren streichen ließen, obgleich von Hauch schon 1793 und abermals 1799 zeigte, daß dieser Erfolg nur bei der Anwendung von porösen Röhren, nicht bei der von metallenen oder gläsernen, wenn man auch poröse Thonröhren in diese hineinlegt, stattfindet. Deimann, Paets van Troostwyk und Lauwerenburgh erklärten bereits 1798 die Erscheinung als darauf beruhend, daß Luft in die poröse Röhre von außen eindringe und zwar mehr Stickgas, als die atmosphärische Luft enthalte, weil ihr Sauerstoffgehalt vorher durch die glühenden Kohlen, womit man die poröse Röhre umgebe, vermindert werde. Girtanner suchte hingegen 1800 zu zeigen, die Bildung von Stickgas beruhe darauf, daß die erdige Substanz der Röhre dem Wasser Sauerstoff entziehe; Stickstoff sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, enthalte aber von dem letztern weniger, als Wasser. Dieser Meinung stimmten nur wenige Chemiker bei, von bemerkenswerthen Autoritäten nur der Mathematiker J. T. Mayer, welcher sich schon früher in gleichem Sinne geäußert hatte und 1800 berechnen wollte, daß 100 Stickstoff aus 79 Sauerstoff und 21 Wasserstoff bestehen. Die holländischen Chemiker zeigten hierauf nochmals 1800 die Ursache der anscheinenden Stickstoffbildung und die Unrichtigkeit der Girtanner'schen Ansicht, und ihr Ausspruch wurde durch den Berthollet's und die Zustimmung fast aller Chemiker bestätigt.

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

So endigte dieser Streit, in welchem noch die Namen vieler Chemiker figurirten, deren Aufzählung hier zu weitläufig sein würde. Der Stickstoff wurde jetzt fast allgemein für eine chemisch einfache Substanz gehalten, bis H. Davy (1808) bei Versuchen über die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak zu der Vermuthung kam, der Stickstoff enthalte Sauerstoff. Wenn Davy aber auch diese Vermuthung zu einer Zeit mit ziemlicher Zuversicht aussprach, so bekannte er doch auch bald, daß sie starke Zweifel zulasse, und Versuche, welche er 1809 über die Zerlegung des Stickgases anstellte, gaben kein für diese Vermuthung günstiges Resultat. Doch schien diese mehreren Chemikern ziemlich begründet, namentlich da jetzt in

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

den fixen Alkalien ein Sauerstoffgehalt nachgewiesen war, den man nun auch in dem Ammoniak der Analogie wegen voraussetzte, und da dieses sich nur in Stickstoff und Wasserstoff zerlegen läßt, so suchte man den Sauerstoffgehalt in dem erstern dieser Bestandtheile, oder in beiden. Auch die Bildung des Ammoniumamalgams (vergl. daselbst) betrachtete man als unzweifelhaft auf einer Reduction des Ammoniaks beruhend, und als einen Beweis für den Sauerstoffgehalt desselben. Berzelius namentlich, auf diese und hauptsächlich noch auf stöchiometrische Betrachtungen gestützt, stellte 1810 die Hypothese auf, Wasserstoff und Stickstoff seien Oxydationsstufen eines und desselben metallischen Körpers, des Ammoniums; diese Vermuthung vertauschte er bald mit einer andern, wornach der Stickstoff das erste Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, sein sollte. Ich werde auf diese Ansichten, welche Berzelius selbst um 1820 gegen die jetzt noch herrschende, wonach der Stickstoff ein chemisch einfacher Körper ist, aufgegeben hat, weiter unten bei der Geschichte des Ammoniaks noch einmal zurückkommen.

Wenden wir uns jetzt dazu, wie man den Stickstoff als einen Bestandtheil der Ammoniak- und der Salpetersäureverbindungen erkennen lernte und wie diese Verbindungen selbst bekannt wurden.

Stickſtoff; Salpeterſäure; Ammoniak.

Die Erkenntniß der Salpeterſäure und der verſchiedenen Oxydationsſtufen des Stickſtoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Bekanntwerden des Salpeters müſſen wir hier zuerſt hiſtoriſch unterſuchen. Erkenntniß der ſalpeterſauren Verbindungen.

Es iſt kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer den Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beachteten ſalzartigen Stoffe beſchrieben werden, wird keines Salzes gedacht, welches man mit einiger Wahrſcheinlichkeit der Beſchreibung nach für Salpeter halten, keiner Eigenſchaft eines Salzes, welche man vorzugsweiſe auf Salpeter beziehen könnte. Man mag den ſalpetrigen Mauerbeſchlag bemerkt haben, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahrgenommen, denn die Eigenſchaft deſſelben, welche am erſten hätte bemerkt werden müſſen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre ſicher nicht ohne Erwähnung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unſer Salpeter, ſondern kohlenſaures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geſchichte dieſes Stoffs), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt wird, kann man nicht ſchließen, daß Salpeter unter dieſer Bezeichnung mitbegriffen ſei. Das Brennen des Nitrum, für ſich und mit leicht entzündlichen Subſtanzen, wird bei den Alten ſo oft beſchrieben, daß ſie gewiß der Feuererſcheinung erwähnt hätten, welche ſtattgefunden haben müßte, wenn in einer Art von Nitrum Salpeter enthalten geweſen wäre. Salpeter. Bekanntwerden deſſelben.

Später indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der damaligen Gelehrtenſprache lateiniſch benennen mußte, legte man ihm den Namen Nitrum bei, weil die Alten von verſchiedenen Arten des Nitrum ſo viel berichtet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart deſſelben anſehen zu können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Bekanntwerden des Salpeters.

ter betrachten, müſſen wir indeß ſehen, wie er zuerſt den Chemikern bekannt wurde.

Es mag ſein, daß die Chineſen dieſes Salz ſchon lange kannten; unter den Völkern, welche auf die europäiſche Cultur Einfluß hatten, ſind die Araber wahrſcheinlich die erſten, in deren Schriften von Salpeter auf eine unzweideutige Art die Rede iſt. Bei Geber kommt der Salpeter häufiger vor, in den lateiniſchen Ueberſetzungen unter dem Namen sal petrae; daß es das jetzt noch ſo benannte Salz iſt, beweist die dort gelehrte Anwendung zur Verfertigung von Scheidewaſſer und Königswaſſer.

Hiernach fiele die erſte ſicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr in das 8. Jahrhundert; in dieſelbe Zeit wird, aber mit unſicheren Gründen, ein gewiſſer Marcus Graecus geſetzt, über welchen nichts Näheres bekannt iſt. Von dieſem exiſtirt, in lateiniſcher Sprache, ein Liber ignium ad comburendos hostes *), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem Namen sal petrosum als Beſtandtheil von Schießpulver und ähnlichen zerſtörenden Compoſitionen vorkommt. Der Salpeter ſcheint zur Zeit der Abfaſſung dieſer Schrift noch wenig bekannt geweſen zu ſein, denn der Verfaſſer erinnert: Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et reperitur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach einer andern Handſchrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, postea depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et noctem integram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas crystallinas.

Benennungen.

Dies ſind die erſten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Salpeters mit Sicherheit nachweiſen. Was die Benennung betrifft, ſo finden wir bei

---

*) Schon der Beiname Graecus des Verfaſſers läßt ein griechiſches Original dieſer Schrift vorausſetzen. In der That wird dieſelbe von Engländern, welche ſich auf eine Handſchrift in der Mead'ſchen Bibliothek beziehen, unter dem Titel περὶ τῶν πυρῶν citirt, aber auch dieſe Handſchrift ſcheint nur den Titel griechiſch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur in lateiniſcher Sprache mitgetheilt worden ſind. Dieſe ſtimmen mit dem Text anderer lateiniſcher Handſchriften ſo vollkommen überein, daß die auf verſchiedenen Bibliotheken (der angeführten engliſchen, der königlichen Bibliothek zu Paris und der zu München?) befindlichen ſämmtlich als Copien einer und derſelben lateiniſchen Ueberſetzung, nicht als verſchiedene Ueberſetzungen Eines Originals, zu betrachten ſind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige Bruchſtücke bekannt; in dieſem Jahre publicirte ſie Laporte-Dutheil, nach zwei verſchiedenen Handſchriften zu Paris, zuerſt vollſtändig.

Benennungen des Salpeters.

Marcus Graecus schon die sal petrosum; einmal wird auch petra salis genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, ob hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck sal petrosum oder sal petrae kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (Petra in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen sal petrae oder petrosum wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen sal nitri bei Raymund Lull. Als sal nitrum oder sal nitri unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen nitrum, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das nitrum der Alten, kohlensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio *) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von nitrum als sal nitri benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise nitrum und halinitrum (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg nitrum.

Vorkommen und Darstellung.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

*) Vannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine Pirotechnia erschien zuerst 1540.

Darſtellung des Salpeters.

doch alle ihm bekannten technologiſchen Arbeiten, welche chemiſch intereſſante Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpeterſiedereien. Es ſcheint dieſes Salz lange in Europa nur zu mediciniſchen und zu chemiſchen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu ſein, bis die verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es ſelbſt zu bereiten. Die erſte ausführlichere Beſchreibung des Salpeterſiedens finde ich in Agricola's Schrift de re metallica (1546). Der Salpeter, ſagt dieſer, werde aus einer trocknen und etwas fetten (subpingui) Erde bereitet; dieſe werde ſchichtenweiſe zuſammengebracht mit einer Miſchung aus gebranntem, ungelöſchtem Kalk und Aſche. Es werde mit Waſſer ausgelaugt, dieſes auf die Hälfte abgedampft und dann abkühlen gelaſſen, wobei ſich die erdigen Unreinigkeiten abſetzen, wieder abgedampft, mit Zuſatz von Lauge, und dann kryſtalliſiren gelaſſen. Gereinigt werde er durch Umkryſtalliſiren. Die ausgelaugte Salpetererde ſolle man mit Zweigen miſchen und mit der Mutterlauge von Salpeter begießen, ſo ſei ſie nach fünf bis ſechs Jahren wieder zum Auslaugen gut. Auf die ſpäteren Verbeſſerungen des Proceſſes iſt hier nicht einzugehen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weßhalb Salpeter aus einer kochſalzhaltigen Flüſſigkeit rein herauskryſtalliſirt und ſo von dem letztern Salz getrennt werden kann, zuerſt von dem franzöſiſchen Arzt Franz Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Urſache darin fand, daß Kochſalz in heißem und kaltem Waſſer gleich löslich ſei, Salpeter aber nicht.

Eigenſchaften.

Unter den Eigenſchaften des Salpeters mußte wohl ſeine Eigenthümlichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am früheſten Aufmerkſamkeit auf ſich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn zu leicht verbrennenden Compoſitionen anwandten, ſicher bekannt ſein. Doch erwähnt meines Wiſſens keiner der arabiſchen Chemiker dieſer Eigenſchaft. Erſt in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Baco in ſeiner Schrift breve breviarium de dono Dei es ausdrücklich hervor: Talis naturae est (sal nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impetu evolat. Allen Späteren iſt dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei ſeiner Auflöſung in Waſſer dieſes ſtark abkühlt, wußte man ſchon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blaſius Villafranca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte ſich in einer Schrift: Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus, 1550, dieſen Kunſtgriff zuerſt bekannt zu machen. Von dieſer Zeit an wurde der Salpeter zu dieſem Zwecke viel gebraucht.

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab schon im 16. Jahrhundert Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu schmelzen, wodurch man seine Wirksamkeit zu steigern glaubte. Die Operation beschreibt Libavius in seiner Alchymia (1595): Sal petrae in vase terreo non pingui super prunis sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari, ubi totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deflagret. Von den glühenden Kohlen (prunis), welche hierbei angewandt wurden, scheint das Product den Namen Prunellensalz (Lapis vel Sal prunellae) erhalten zu haben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geschmolzenen Salze die Form einer kleinen Pflaume (prunelle) gegeben habe; Boerhave davon, daß es in Deutschland, weil man seine Wirksamkeit gegen die Bräune eingesehen habe, Prunellensalz (Bräunesalz?) genannt worden sei. Sonst hieß das so zubereitete Salz auch oft Crystallus mineralis. Statt des Weingeistes, welchen man zuerst zur vermeintlichen Reinigung über dem geschmolzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen sich schon N. Lemery 1675 tadelnd aussprach. Eigenschaften des Salpeters.

Gehen wir jetzt über zu den Ansichten, welche man über die Zusammensetzung und die Entstehung des Salpeters hatte. Zusammensetzung und Entstehung.

Den ersten Ausspruch über die Constitution des Salpeters findet man in Basilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen«, wo der Salpeter also spricht: »Zwei Elemente werden in mir am meisten befunden, als Feuer und Luft; Wasser und Erden am wenigsten; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein subtiler Geist steckt in mir. Mein höchster Feind ist der gemeine Schwefel, und doch mein bester Freund, denn so ich durch ihn gereiniget werde, und geläutert durch das Feuer, so stille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beste Arznei. Meine Kühlung ist äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni, mein Geist aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne, wie man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle sollen zerbrochen werden, muß ich sein ein accidens. Außerhalb meiner Zerstörung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter hölliſch Feuer.«

Aus diesen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Bestandtheile des Salpeters schließen, wie sie erst lange nach Basilius' Zeit erlangt wurde. Doch steht sein Ausspruch ganz vereinzelt da, ohne Zusammenhang damit, wie man allmälig die näheren Bestandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.

Den Arabern war schon die Austreibung der Salpetersäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß sich dieses Salz in starkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt sogar in seiner Schrift de investigatione magisterii schon eine Methode an, Salpeter künstlich darzustellen: Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlensaures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur. Doch wird erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß Salpeter aus Salpetersäure und fixem Alkali besteht. Glauber scheint zwar bereits dies eingesehen zu haben, allein Boyle äußert sich zuerst bestimmt darüber (1667); er stellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das so bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zusatz von Salpetersäure. Dieselbe Ansicht hatte auch Mayow, welcher in seinem Tractat de sal-nitro (1669) ganz bestimmt sagt: Quod ad principia nitri constituentia spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare. Stahl sah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali bestehendes Mittelsalz an, und in Frankreich äußerte sich L. Lemery 1717 in demselben Sinne. Es wurde zwar dieses noch von einigen Chemikern bestritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter sei kein Alkali enthalten, sondern Säure, Wasser und eine absorbirende, dem Kalke ähnliche, Erde, und das Alkali entstehe erst bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der sauren und der erdigen Theile. Mehrere stimmten dieser Meinung bei, aber so wie das Stahl'sche System das herrschende wurde, drang auch die richtige Ansicht über die näheren Bestandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entstehung des Salpeters wurden sehr verschiedene Meinungen geäußert. Am frühesten findet sich die Ansicht vertheidigt, daß er ganz, oder nach einem seiner wesentlichsten Bestandtheile, aus der Luft stamme. Das Erstere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), so z. B. der Engländer Clayton in den Philosophical Transactions für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrscheinlich, ohne sich näher darüber auszusprechen, wie dies geschehe; ebenso unbestimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein foetum aëris. N. Lemery glaubte (1675), der Salpeter entstehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft sich mit einer Art Steinsalz verbinde

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpeter- Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.
säure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

iesen Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei dem Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Theilen schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar gemacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage sie zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl auf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Primitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, welche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primitivsäure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Substanzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Salpetersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, wenn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des Zeitalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube an eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der wahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an *).

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram Salpetersäure; Darstellung.

*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schriftstellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul- Schießpulver.

Salpetersäure; Darstellung.

unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

---

Schießpulver.

ver den Europäern von den Saracenen zugekommen sein, welche ihrerseits damit in Asien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrscheinlich in Ostindien gemacht worden sein. Andere vermuthen, diese Entdeckung sei durch Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert gesetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieser letzteren enthalten wirklich auch die erste Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den ältesten Vorschriften für die Bereitung des griechischen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geschieht, so wird doch die Mischung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Sein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handschr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. – Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, der in seiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben spricht. Selbstständiger scheint Roger Baco das Schießpulver gekannt zu haben, aber er ist weniger offen, was die Bereitung desselben betrifft. In seinem Opus majus sagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitrui fragor posset talibus comparari. — — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitrui sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In seiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Bestandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt sich durch Versetzung der Buchstaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrücke; es ist indeß klar, wie bei

alembici (bei rothglühender Deſtillirgeräthſchaft?); dissolutiva est multum. Auf dieſelbe Weiſe bereiteten die abendländiſchen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpeterſäure. Raymund Lull ließ den Alaun dabei weg und ſetzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Deſtillation im Anfang nur Waſſer übergeht und erſt bei ſtärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweiſung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo

Salpeterſäure; Darſtellung.

---

dem Abſchreiben ſinnloſer Worte falſche Buchſtaben ſich ſehr leicht einſchleichen konnten; von den Buchſtaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen dieſe Worte und den ganzen Sinn vervollſtändigen. Einige geben an, die räthſelhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Verſetzung von carbonum pulvere iſt, aber dieſe Abänderung iſt offenbar eine ſpäter willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollſtändig.

Schießpulver.

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers ſich in den europäiſchen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung deſſelben auf einer Gasentwicklung beruhe, ſprach zuerſt van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver unterſuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- und Schmelzpulver beſchrieb zuerſt Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erſtere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari, 1½ Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zuſammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver ſagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägſpän von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getrockneten Salpeter.— — So können alle flüſſige« (ſchmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tiſch, in einer Hand oder in einer Nußſchalen nicht allein geſchmolzen, ſondern auch cupelliret werden.« — Boyle ſpricht von dem Knall- und Schmelzpulver in ſeiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Beſtandtheile beider genau anzugeben. Er ſagt nur, Salpeter ſei der Hauptbeſtandtheil, und faßt beide Pulver zuſammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), ſo detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und ſei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß ſich zuerſt Schwefelkalium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemiſcht, gleiche Detonation zeigt. Durch dieſen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde.

Knall- u. Schmelzpulver.

Salpeterſäure; Darſtellung.

igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam. Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorſchrift, die Gewichtsverhältniſſe der anzuwendenden Subſtanzen etwas abändernd. Baſilius Valentinus ſpricht von der Darſtellung des Scheidewaſſers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpeterſäure öfter dargeſtellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geſchichte des erſteren Metalls). Diejenigen, welche zuerſt dieſe Kunſt betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewaſſers als ſehr gefährlich an, und deßhalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche dieſe Kunſt kannten. Doch lehrte ſie ſchon Agricola in ſeiner Schrift de re metallica (1546), und gab viele Vorſchriften zur Verfertigung der Salpeterſäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelſus' Archidoxa enthalten bereits die Anweiſung, das Scheidewaſſer mittelſt Silber zu reinigen. Glauber lehrte in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arſenik ausſcheiden; auch ſchreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelſt Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man ſie reiner und ſtärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieſes Verfahren zuerſt beſchreibt, allein Boerhave ververſichert in ſeinen Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere. Die ſo dargeſtellte Salpeterſäure wurde auch noch lange als spiritus nitri fumans Glauberi bezeichnet. Die von dem Letztern ſchon angewandte Methode, den Salpeter mittelſt weißen Arſeniks zu zerſetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher ſie 1694 als die beſte empfahl. Der Kunſtgriff, Salpeterſäure durch Deſtillation mit Vitriolöl zu concentriren, ſcheint von G. F. Rouelle herzurühren.

Benennungen.

Geber's Bezeichnungen der Salpeterſäure werden in den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften ſo ausgedrückt, daß ſie hier aqua dissolutiva (meiſtens) oder aqua fortis (ſehr ſelten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird ſie aqua dissolutiva genannt, bei Raymund Lull aqua fortis, acuta oder calcinativa. Bei Baſilius Valentinus

heißt sie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber erhielt sie im Anfange des 16. Jahrhunderts mehrere neue Namen; man nannte sie chrysulca (von χρυσός, Gold, und ἕλκω, fortziehen, scheiden), welches Wort zuerst in des Franzosen Budé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ, Scheidewasser (das letztere Wort kommt übrigens schon bei Basilius Valentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt die Salpetersäure spiritus acidus nitri, wenn sie aus Salpeter mit Alaun, aqua fortis, wenn sie aus Salpeter mit Vitriol bereitet ist; »aber ein spiritus nitri und aqua fortis beinahe ein Ding sein, und gleiche Wirkung haben«, bemerkt er dabei. Die erstere dieser Benennungen ging dann im 18. Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren sich schon Boerhave als der gewöhnlichen bedient. Im Französischen übersetzte man diese Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpetersäure bedeutete; von diesem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgestellt wurde, brauchte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418). Salpetersäure. Benennungen.

Hinsichtlich des Vorkommens der Salpetersäure verweise ich auf das (Seite 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpetersäure als einen Bestandtheil des Regenwassers nahm Marggraf 1751 wahr; er glaubte sie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewasser zu finden (vgl. unten über die Verwandlung des Wassers in Erde), wie schon vor ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwasser fand sie zuerst zu Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendish (1767), zu Upsala Bergman, u. a. Vorkommen.

Die meisten Eigenschaften der Salpetersäure werde ich bei der Geschichte ihrer Verbindungen zu besprechen haben; hier will ich noch einige einzelne Angaben einschalten. — Ihre Eigenschaft, organische Körper gelb zu färben, hob zuerst Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656) hervor, und er bemerkte auch, daß diese Säure die Cochenillfarbe in höheres Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorschlag, Holz, Elfenbein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch bereits (in seinen Considerations touching the usefullness of experimental natural philosophy, 1663), daß die Salpetersäure mehrere Metalle nicht in concentrirtem Zustande, sondern nur verdünnt, angreift; nach ihm machte Bohn (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf aufmerksam. Eigenschaften.

Salpeterſäure. Conſtitution.

Die erſte theoretiſche Anſicht über die Conſtitution der Salpeterſäure finde ich bei Mayow. In ſeinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, dieſe Säure enthalte zwei Beſtandtheile, einen von der Erde ſtammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f.), welcher letztere zwar feuriger Natur ſei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar ſei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse; illiusque particulas alias flexiles, humidas, indolisque crassioris esse; quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse, quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt; atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Dieſe Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptſächlich in ſeiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgeſtellten, welche von allen ſeinen Schülern angenommen wurde. Nach dieſer ſollte die Salpeterſäure nur eine Abänderung der Primitivſäure, der Schwefelſäure, ſein, und zwar ſollte dieſe Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiſton, welche unter dem Einfluſſe von Fäulniß vor ſich gehe, beſtehen. Für dieſe Anſicht ſuchte man geltend zu machen, daß die ſchweflige Säure eine gewiſſe Aehnlichkeit mit der Salpeterſäure habe; beide ſeien flüchtiger als die Schwefelſäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerſtören Pflanzenfarben. Auf dieſe unbeſtimmte Aehnlichkeit hin ſchloß man, die Salpeterſäure müſſe eine ähnliche Zuſammenſetzung wie die ſchweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehe; nur müſſe in der Salpeterſäure das quantitative Verhältniß des Phlogiſtons, und die Art, wie es mit der Schwefelſäure verbunden ſei, ein anderes ſein, als in der ſchwefligen Säure. Dieſe Erklärung fand viele Anhänger, in den meiſten Compendien bis zu 1770 etwa wird ſie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von Pietſch »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweiſe dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer ſolchen Anſicht unverträglich, beſonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariſer Akademie auf die beſte Abhandlung über die Entſtehung des Salpeters geſetzten Preiſes, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entſcheidend zeigten, daß die Schwefelſäure

nie durch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden kann. Salpetersäure. Constitution.

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der Graf von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Abhandlung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische Säure, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben wollte; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt. — Bergman (Sciagraphia, 1782) behauptete, daß die Salpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch sind seine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite 213). So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche wegen der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der Salpetersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen ihrer Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Queckſilber; das sich bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er auf, so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; den zurückbleibenden Queckſilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in Queckſilber und Sauerstoff, welches er abgesondert auffing. So stellte er als die Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt dar. Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals nicht entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's Untersuchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch Electricität, welche 1784 in den Philosophical transactions bekannt wurden. Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchschlagen läßt, und Lakmustinktur sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet und das Luftvolum verringert wird (was auch schon Priestley bemerkt hatte), und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, daß hierbei 3 Volume Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit $7\frac{1}{2}$ Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: »Man kann also mit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft« (das Stickgas) »durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird«. — Lavoisier unternahm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Salpetersäure. Constitution.

er in den Mémoires de Mathematique et de Physique, présentés à l'Academie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analysirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er diesen mit Kohle verbrannte; aus der sich bildenden Kohlensäure bestimmte er den Sauerstoffgehalt der Säure, und der Rest des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlensäure hatte absorbiren lassen, gab den Stickstoffgehalt. Er bestimmte so die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickstoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerstoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Bestandtheile der Salpetersäure klärte jetzt auch auf, wie diese Säure bei den Versuchen sich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Wasserstoffgases in (unreinem) Sauerstoffgase angestellt hatte. Priestley hatte kurz vorher bemerkt, daß sich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpetersäure erkannte. Wie man in dieser Erscheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, mag bei der Geschichte des Wassers nachgesehen werden. Cavendish zeigte 1784, daß diese Säurebildung nur stattfindet, wenn außer Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickgas zugegen ist, und daß sie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entstehung des Salpetergases und der Salpetersäure aus Ammoniak, wenn man dieses über glühenden Braunstein streichen läßt, entdeckte Isaac Milner, Professor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie diese Bildung hier statthaben kann, erklärte sich jetzt leicht, da auch der Stickstoffgehalt des Ammoniaks zu dieser Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geschichte der übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entwickelt, war zuerst van Helmont aufmerksam; doch verwechselte er es mit dem kohlensauren Gas und nannte es, wie dieses letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancrorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, sagt er in seiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei seiner Auflösung des Eisens in Salpetersäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen besondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die so er-

haltene Luftart großentheils von der Flüssigkeit (der Auflösung von Eisen in Salpetersäure) absorbirt wird. Ebenso wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpetersäure bereitete, eine seiner charakteristischen Eigenschaften wahr, außer daß es vom Wasser nicht merklich absorbirt werde. Boyle machte in seinem Traktat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) darauf aufmerksam, daß die bei der Auflösung von Eisen oder Silber in Scheidewasser sich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmosphärischen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702). — Hales erweiterte diese Wahrnehmung in seinen Vegetable Staticks (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlfeile oder Quecksilber mit Salpetersäure sich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales schenkte kein Chemiker diesem Gegenstande Aufmerksamkeit, bis Priestley 1772 dieses Gas aus Kupfer mit Salpetersäure wieder darstellte, und seine Eigenschaften (auch sein Vermögen, die Fäulniß thierischer Körper abzuhalten) in seinen Observations on different Kinds of Air genauer beschrieb. Große Beachtung fand es jetzt sogleich, weil es Priestley zur Eudiometrie anwandte, was wir schon oben (Seite 208) besprochen haben. Seine Darstellung aus organischen Materien mit Salpetersäure datirt seit 1777, wo es Brogniart auf diese Art mit Zucker zu gewinnen vorschlug. — Seine Zusammensetzung wurde 1784 aus Cavendish's Entdeckung der Elementarconstitution der Salpetersäure erkannt, nachdem Lavoisier schon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Priestley gegebene Name Nitrous Air trug sich in die meisten Sprachen treu übersetzt über, und nur langsam kam der von der antiphlogistischen Nomenclatur vorgeschlagene, Oxyde d'azote, in gleich häufigen Gebrauch. Stickoxyd.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche sich bei dem Zusammenbringen des Salpetergases mit Luft bilden, hängt mit der Untersuchung des Körpers zusammen, durch welchen die Salpetersäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten ist. Salpetrige und Untersalpetersäure.

In früherer Zeit, wo die Salpetersäure stets durch Destillation des Salpeters mit Vitriol, Thon oder Alaun dargestellt wurde, erhielt man diese

Salpetrige u. Unterſalpeterſäure.

Säure meiſt rauchend, und es wurden die rothen Dämpfe, welche ſie dann ausſtößt, als weſentlich ihr angehörig betrachtet. So meinte Macquer noch 1778, die reine Salpeterſäure und ihre Dämpfe ſeien feurig roth. Ueber die Natur dieſer Dämpfe wurden deßhalb lange keine anderen Anſichten ausgeſprochen, als über die reine Salpeterſäure ſelbſt; etwas nur, deſſen Unterſuchung jetzt die Chemiker nicht mehr intereſſirt, beſchäftigte damals ihre Aufmerkſamkeit, nämlich daß dieſe Dämpfe roth ſind. Pourquoi les vapeurs de cet acide sont-elles rouges? pourquoi celles de l'esprit acide du sel commun ou du vitriol ne le sont-elles pas? fragt Hellot in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1736, und kommt zu dem Schluß, que la portion d'ammoniacal urineux, contenue dans le salpêtre, rarefiant les parties ferrugineuses pendant la distillation, les divise et les distribue dans toutes les particules, qui forment les vapeurs de l'esprit de nitre, et les teint en rouge par cette distribution. Das Eiſen ſei aber in jedem Salpeter als Verunreinigung enthalten. Die meiſten Chemiker ſahen jedoch die rothe Farbe nicht als auf einer Verunreinigung beruhend an; Balduin und beſonders Stahl meinten, ſie ſei durch einen eigenthümlichen Stoff im Salpeter, die anima nitri, hervorgebracht. Pott faßte (1727) die Thatſache, daß glühende Kohlen in dieſen Dämpfen mit Flammen brennen, ſo auf, als ob die Dämpfe ſelbſt entzündbar ſeien, und ſchloß daraus, ſie ſeien öliger und ſchwefliger Natur; noch Wiegleb wollte aus ihrer rothen Farbe mit Gewißheit ſchließen, daß ſie viele elementare Feuermaterie in ſich enthalten müſſen.

Ebenſo falſche Schlüſſe zog man aus der Verſchiedenheit der Farbe, welche dieſe Dämpfe der Salpeterſäure mittheilen. Glauber bemerkte ſchon in ſeinen Furnis philosophicis (1648), daß bei der Deſtillation der rauchenden Salpeterſäure dieſe bei einer gewiſſen Concentration blau, bei mehr Waſſer weiß wird, und da er mit Salpeter und arſeniger Säure arbeitete, ſo meinte er, die blaue Farbe komme vom Arſenik, und dieſer werde durch Zuſatz von mehr Waſſer ausgefällt, wo dann die Flüſſigkeit farblos werden müſſe. Kunkel meinte hingegen 1694, als er die rauchende Säure mit grüner Farbe erhielt, dieſe komme von einem Gehalte an Kupfer.

Erſt zu Scheele's Zeit wurden über alle dieſe Erſcheinungen richtigere Anſichten aufgeſtellt, die indeß noch im Geiſt der phlogiſtiſchen Theorie gehalten waren. Daß aus den Metallen etwas in die Miſchung der ro-

Salpetrige u. Untersalpetersäure.

then Dämpfe übergehe, hatte schon Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) angedeutet: Observavimus, cum metalla (sumemus cuprum pro exemplo) in aqua forti solvuntur, partem illorum in rubrum fumum abire. Später nahm man an, der Theil der Metalle, welcher in die rothen Dämpfe übergehe, sei Phlogiston; die rothen Dämpfe seien phlogistisirte Salpetersäure. — Scheele zeigte 1774, daß die Entwicklung rother Dämpfe bei Vermischung einer Säure mit geglühtem Salpeter (welche schon früher wahrgenommen und namentlich von Boerhave angemerkt wurde) auf der Bildung einer eigenthümlichen Säure beruht, welche er als phlogistisirte Salpetersäure bezeichnete. Er constatirte, daß diese so veränderte Salpetersäure selbst von vegetabilischen Säuren ausgetrieben wird. 1777 bestimmte Scheele seine Ansicht über die Phlogistisirung der Salpetersäure dahin, daß diese Säure sich mit wenig Phlogiston zu rothen Dämpfen vereinige, mit mehr Phlogiston zu einer farblosen Luft (Stickoxyd), welche an der Luft einen Theil ihres Phlogistons abgebe und die vorige rothe Verbindung bilde. Die Vermischung mit der letztern mache die Salpetersäure, nach Maßgabe ihres Wassergehalts, grün oder blau. Begreift man unter Phlogistisiren den Gegensatz von Oxygeniren, so ist diese Erklärung richtig. Im Gegensatz zu der phlogistisirten Salpetersäure bezeichnete Scheele die reine farblose Säure als dephlogistisirte Salpetersäure. — Daß sich die rothen Dämpfe, welche sich bei der Vermischung des Salpetergases mit der Luft bilden, wie eine Säure verhalten, zeigte auch Priestley 1777 und Cavendish 1784; Priestley nannte sie nitrous acid air; auch er glaubte, daß diese rothe Verbindung sich aus dem Salpetergas bilde, indem dieses letztere Phlogiston an die Luft abgebe. In welchem Verhältniß diese Verbindung zu dem Stickoxyd und der Salpetersäure stehe, folgerte indeß schon Lavoisier 1776 aus seinen Versuchen über die Zerlegung der letzteren Säure, wo er diese als eine Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff, die rothen Dämpfe aber als eine Verbindung von Stickoxyd und Salpetersäure, eine zwischen diesen beiden in der Mitte stehende Zusammensetzung also, betrachtete. Daß es nur Eine intermediäre Oxydationsstufe zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure gebe, wurde bis 1816 angenommen, zu welcher Zeit man den Unterschied zwischen der untersalpetrigen und salpetrigen oder der salpetrigen und Untersalpetersäure auf den Grund von Berzelius', Gay Lussac's und Dulong's Untersuchungen anerkannte.

Stickoxydul.

Das Stickoxydulgas entdeckte Priestley schon 1772, indem er auf Stickoxydgas feuchte Eisenfeile einwirken ließ. Er enthielt ein Gas, in welchem eine Flamme besser brannte, als in der gemeinen Luft, aber das den Athmungsproceß nicht unterhielt. Er besprach es später wiederholt, und erhielt es auch aus Stickoxydgas mit Schwefelleber und Schwefeleisen, und aus verdünnter Salpetersäure mit Eisen, Zinn und Zink. Hinsichtlich seiner Constitution war er der Ansicht, es bestehe aus Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe von dephlogistisirter Salpetersäure aufgelöst enthalte; er nannte es dephlogistisirte Salpeterluft. Die Amsterdamer Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh untersuchten es 1793; sie entdeckten seine Bildung bei der Erhitzung des salpetersauren Ammoniaks, und zeigten, daß es eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, als das Salpetergas. Eine berauschende Eigenschaft glaubte zuerst Davy 1800 an ihm zu finden.

Erkenntniß des Ammoniaks u. seiner Verbindungen.

Den Alten scheinen keine Ammoniakverbindungen im isolirten Zustande als eigenthümliche Körper bekannt gewesen zu sein. Was sie als Sal ammoniacum bezeichneten, war sicher nicht unser Salmiak, wie das Nachfolgende darthun wird. Was allein darauf hinweist, daß in Egypten vielleicht eine Ammoniakverbindung bekannt war, ist eine Aussage von Plinius über eine besondere Eigenschaft des hauptsächlich von dort kommenden nitrum (fixen kohlensauren Alkalis): Calce aspersum reddit odorem vehementem. Doch scheint diese etwaige Beimischung eines Ammoniaksalzes zu dem nitrum der Alten eher eine Verunreinigung als eine absichtliche Verfälschung gewesen zu sein. — Sonst ist in Bezug auf die Kenntnisse der Alten über Ammoniak noch zu bemerken, daß sie wußten, der gefaulte Harn sei alkalischer Natur, wenn wir es so ausdrücken dürfen, daß sie den gefaulten Harn wie Lauge zum Waschen anwandten.

Die Erkenntniß der Ammoniakverbindungen hängt auf das Engste mit der des Salmiaks zusammen; an die Betrachtung, wie man den letztern kennen lernte, knüpfen wir am passendsten zugleich die Untersuchung,

was das Sal ammoniacum der Alten war, und wie dieser Name auf den Salmiak später übertragen wurde.

Ueber das Sal ammoniacum der Alten.

Schon Herodot in dem 5. Jahrhundert vor Chr. erwähnt des Steinsalzes, welches bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, wie in einem so großen Theil des sandigen Nordafrikas, vorkommt; ebenso Strabo, zur Zeit des Anfangs unsrer Zeitrechnung. Die Landschaft selbst, wo dieser Tempel lag, hieß Ammonia, und dieses Wort hängt wohl mit ἄμμος, Sand, zusammen. Dioscorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., führt dieses ammonische Salz als eine Art des gewöhnlichen Salzes an, und erwähnt Eigenschaften desselben, welche es als Steinsalz nicht verkennen lassen. *Τῶν δὲ ἁλῶν ἐνεργέστερον μέν ἐστι τὸ ὀρυκτόν· τούτου δὲ κοινῶς μὲν τὸ ἄλιθον καὶ λευκὸν καὶ διαφανὲς, πυκνόν τε καὶ ὁμαλὸν τῇ συγκρίσει· ἰδίως δὲ τὸ ἀμμωνιακὸν τῷ γένει, εὔσχιστόν τε καὶ εὐθείας τὰς διαφύσεις ἔχον* (unter den Salzen ist das fossile das wirksamste; von diesem aber allgemein das von Steinen freie und weiße und durchsichtige, dichte und in seinem Gefüge gleichartige; namentlich was seiner Herkunft nach ammonisches ist, welches leicht spaltbar ist und die Durchgänge gerade hat). In demselben Sinne spricht sich Plinius aus. Apicius schrieb vor, das sal ammoniacum zum Gebrauche in der Küche zuvor zu rösten, wobei an Salmiak nicht gedacht werden kann. Arrian, im 2. Jahrhundert nach Chr., erwähnt gleichfalls des ammonischen Salzes als einer mit dem gewöhnlichen Salze wesentlich gleichartigen Substanz; das erstere brauche man bei den Opfern, weil man es für reiner halte. Synesius, im Anfang des 5. Jahrhunderts, meldet, was ammonisches Salz genannt werde, sei dem Ansehen und dem Geschmacke nach gutes brauchbares (gemeines) Salz, und Aetius, der nahe zu derselben Zeit lebte, sagt, wenn man Steinsalz zu medicinischen Zwecken anwenden wolle, solle man ammonisches oder cappadocisches wählen.

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

So bedeutet bei den Alten ammonisches Salz stets Steinsalz; Nichts in ihren Schriften zeigt uns an, daß sie den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja daß sie ihn nur gekannt haben. Zuerst wird des Salmiaks bei den Arabern auf unzweifelhafte Weise erwähnt, und zwar bei Geber; die hierher bezüglichen Stellen aus seinen Schriften werde ich weiter unten mittheilen. Wie Geber diese Substanz benannt hat, ist mir unbekannt, da nur die, viel später gefertigten, lateinischen Uebersetzungen vorliegen; in die-

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

ſen heißt ſie sal ammoniacum oder sal armoniacum. In den lateiniſchen Ueberſetzungen anderer arabiſchen Schriften, des Serapion und des Avicenna aus dem 11. Jahrhundert, bedeutet aber sal ammoniacum wieder Steinſalz. In dieſer Bedeutung wird es in den mediciniſchen Werken des Avicenna gebraucht, welche dieſem ſicher angehören, während in den chemiſchen Schriften, die ihm mit weniger Wahrſcheinlichkeit zugeſchrieben werden, unter sal ammoniacum Salmiak zu verſtehen iſt. In den lateiniſchen Ueberſetzungen der Schriften des Albucaſes, welcher um 1100 lebte, wird sal ammoniacum wieder für Salmiak gebraucht.

In den Schriften der erſten abendländiſchen Alchemiſten, der in dem 13. Jahrhundert lebenden, heißt der Salmiak gewöhnlich sal armoniacum, das Steinſalz wird mit einem dieſem ähnlich klingenden Namen jetzt nie mehr bezeichnet. Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert nennt ihn Salarmoniac, aber auch Armeniſches Salz, Salz aus Armenia, Armeniſchen Salarmoniac. Cäſalpinus nennt ihn in ſeiner Schrift de metallicis (1596) gleichfalls sal armoniacum, und fügt bei: Sunt, qui in Armenia fieri testantur ex urina chamelorum, unde armeniacus vocatur. Bei Agricola heißt er Sal ammoniacum, eben ſo bei Libavius; bei Sylvius de le Boë hingegen Sal armeniacum, und bei Glauber, Boyle, N. Lemery und andern Chemikern aus dem Ende des 17. Jahrhunderts sal armoniacum. In dem 18. Jahrhundert iſt die Bezeichnung sal ammoniacum die durchweg gebräuchliche.

Ich glaube nach allem dieſem, daß der Salmiak, nach dem 7. Jahrhundert, zuerſt nach Europa kam, und zwar aus Aſien (vielleicht der an den Vulkanen Mittelaſiens natürlich vorkommende), unter der Bezeichnung als Armeniſches Salz. Später, nach dem 13. Jahrhundert, ſuchten die in lateiniſcher Sprache Schreibenden dieſer Subſtanz einen bei den älteren Schriftſtellern vorkommenden Namen zu geben; für Sal armeniacum wurde nun Sal ammoniacum gebraucht, und dieſer letztere Ausdruck ſpäter auch an die Stelle des erſteren bei der Herausgabe älterer Schriften geſetzt. Aus der Vermiſchung beider Benennungen ging dann die vom 14. bis zum 17. Jahrhundert gebräuchlichſte Bezeichnungsweiſe Sal armoniacum hervor, während man gleichzeitig die Sal ammoniacum manchmal gebrauchte, welche nach dem Vorgang der ausgezeichnetern Chemiker des 18. Jahrhunderts die herrſchende wurde. Die zuſammengezogene Benennung Salmiak kommt erſt gegen Ende des 17. Jahrhunderts öfter vor. Schon im 15. Jahrhundert

wird ſie indeß von Baſilius Valentinus gebraucht, wenn ſie hier nicht von Späteren erſt eingeſchaltet worden iſt (vergl. die einzige Stelle, wo mir der Gebrauch des Wortes Salmiak bei Baſil. Val. bekannt iſt, unten bei der Geſchichte des Königswaſſers). Salmiak.

Außer dem eben über die Benennung des Salmiaks Angeführten iſt noch Folgendes in dieſer Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei den alchemiſtiſchen Schriftſtellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer unter den oben beſprochenen Namen aufgeführt, ſondern jene ſcheinen mit beſonderer Vorliebe für dieſes Salz ſeltſame Bezeichnungen aufgeſucht zu haben. So z. B. heißt es hier Anima sensibilis, aqua duorum fratrum ex sorore, aquila, cancer, lapis aquilinis oder lapis angeli conjungentis, sal lapidum oder sal alocoph u. ſ. w. — Das Wort Salmiak wurde endlich häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; ſeit dem Ende des 17. Jahrhunderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Baſis flüchtiges Alkali iſt. So unterſchied man während des 18. Jahrhunderts den eigentlichen Salmiak von Glauber's geheimem Salmiak (ſchwefelſaurem Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in dieſem weiteren Sinne hörte erſt mit der Annahme der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur auf. Benennung.

Zur Bereitung des Salmiaks giebt Geber in ſeiner Schrift de investigatione magisterii folgende Anleitung: Sal armoniacus fit ex quinque partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem, et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis lignorum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humiditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est praeparatum. Dieſe Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meiſten folgenden Schriftſteller; nur Albucaſes beſchreibt eine Darſtellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miſte ſublimirt werden ſoll. Die Chemiker ſtellten indeß dieſes Salz faſt nie ſelbſt dar, und ſo ſchlichen ſich in die Angaben der Bereitung deſſelben immer mehr Irrthümer ein. So giebt Libavius in ſeiner Alchymia (1595) Folgendes darüber an: Urinae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur. Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure; salis sodae libram unam. Congelascant in quiete. Später findet man gewöhnlich Geber's alte Vorſchrift wiederholt. Selbſt darüber, wie der Bereitung.

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereitet werde, herrschte Ungewißheit; die meisten Chemiker im Anfang des 18. Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu angewandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugesetzt. Daß die beiden ersteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks wesentlich nöthig seien, versicherte auch der Jesuit Sicard, der erste Europäer, welcher die egyptische Salmiakfabrikation genauer beschrieb (1716). Der französische Consul zu Cairo, Lemere, berichtete hingegen in einem an die Pariser Akademie gerichteten Briefe (1719), dieses Salz werde nur aus dem Ruß von verbranntem Kameelmiste, ohne Zusatz, sublimirt. Dies bestätigten auch die Angaben aller folgenden Reisenden, und Duhamel zeigte noch außerdem 1736, daß der Zusatz von Kochsalz nicht nöthig sei, indem er selbst aus egyptischem Ruß Salmiak sublimirte.

Leonhard Thurneysser meldet in seiner Magna alchymia (1583), mit seiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, schon im Jahre 834 habe ein geschickter Bergmann Hans von der Zeit, aus dem Dörfchen Charras in Tyrol, Salmiak bereitet (auch sei derselbe, als geschickter Chemiker, 361 Jahre alt geworden). Erst in dem 17. Jahrhundert finden sich sicherere Nachrichten, welche auf das Bestehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. N. Lemery sagt in seinem Cours de Chymie (1675): L'artificiel (sel-armoniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de cheminée — — — on en fait sublimer un sel. Boyle sagt in seinen Memoirs for the natural History of human Blood (1684); Though the sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part of camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonly sold in our shops, is made of man's urine; doch scheint damals in England noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargestellt worden zu sein, denn in einer andern Schrift A new frigorific experiment sagt Boyle: Sal armoniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyond sea our country-men made it at home; which it may easily be, and I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — Die älteste Salmiakfabrik in Großbritanien soll die von Dovin und Hutton zu Edinburg 1756 errichtete sein; die erste in Deutschland legten die Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig 1759, die erste in Frankreich Baumé zu Paris um 1770 an.

Salmiak. Constitution.

Man bediente sich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der Technik (seines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über seine chemische Constitution und etwaigen Bestandtheile eine Ansicht auszusprechen. Am frühsten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptista Porta (geboren 1537, gestorben 1615) in seiner Magia naturalis (1567). Dieser beobachtete in Europa wohl am ersten das Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des zugleich aufsteigenden Schwefeldampfes, das Salz sei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum. Richtiger bemerkte Angelus Sala in seiner Synopsis aphorismorum chymiatricorum (1620), daß durch die Vermischung von Salzsäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entsteht. Analytisch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zusammensetzung des Salmiaks; analytisch und synthetisch dann auch Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666). Boyle kannte die Bestandtheile dieses Salzes gleichfalls; in seinem Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzsäure und flüchtiges Alkali dafür an, und schon in seinem Chemista scepticus (1661) zeigte er, daß diese Bestandtheile in dem Salmiak noch unzerstört enthalten sind, was man daraus sehen könne, daß sich durch Destillation dieses Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen lasse. So war die qualitative Zusammensetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man noch sehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterschied zwischen ätzendem und mildem flüchtigen Laugensalze machte. So berichtete C. J. Geoffroy der Pariser Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak bestehe wahrscheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugensalz auf 1 Unze Säure. Erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyse an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

fand, lernte man das Zusammensetzungsverhältniß des Salmiaks genauer kennen.

Ammoniak.

Von dem Salmiak hauptsächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch sind die frühesten Versuche mit diesem Alkali an solchem angestellt worden, das in anderer Weise dargestellt war. Wir wollen jetzt die Geschichte dieses Körpers zusammenhängend betrachten.

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Während fast des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ätzende flüchtige Laugensalz von dem milden nicht unterschieden. Das letztere scheint am ersten dargestellt worden zu sein; am frühesten, so viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf eine Kenntniß des kohlensauren oder ätzenden Ammoniaks schließen lassen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach versucht sein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugensalz bemerken müssen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geschlossenen Gefäßen, darstellen läßt, allein er berücksichtigt nur das Auflösliche in der Asche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thierische Salz des Geber nicht die Eigenschaften des flüchtigen Alkali's, sondern sehr wunderbare; z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium, et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erste unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in seinen Experimentis lehrt ihn dieser mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harne darstellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum ultra non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann destillirt, und diese Operation mit dem zuerst Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei stets alle Fugen des Destillationsapparats gut verklebt sein sollen. Zuletzt sublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Destillirgeräthschaft Rücksicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieses Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch scheint er seine Einwirkung auf den Geruchssinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi. Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Das so gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemisten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) spricht in seinem Liber lucis von einer Substanz, welche aus thierischen Substanzen in verschlossenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederschlagung metallischer Substanzen dienen soll (vgl. Theil II., Seite 228); es scheint dieses flüchtiges Laugensalz gewesen zu sein, allein die Angaben sind zu unbestimmt, als daß sie einer genauern Mittheilung werth wären. Isaac Hollandus kannte den Harngeist, und beschrieb ihn in seinem Tractat de spiritu urinae. Eine wesentliche Verbesserung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darstellen lehrte. Basilius meint, der spiritus salis urinae entstehe in dem Menschen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der solchen spiritus halte; in einem Anhange zu seinen »Schlußreden« — dessen Aechtheit zwar bestritten wird, jedoch wahrscheinlich ist, — sagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Wesen zu bereiten; dieser Proceß ist aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daselbst der beste Wein getrunken und des Menschen Blut dazu genommen wird. Nun nimm sauberen schönen Armenischen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlensaures Kali) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine große Vorlag, so legt sich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an krystallisch.« Diese Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak scheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu sein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnsalz enthalten ist, ohne es aus dem erstern wieder darzustellen; er zuerst machte indeß darauf aufmerksam, daß der Harngeist die Säuren sättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thierischen Stoffen, und

Bekanntwerden u. Darſtellung des flüchtigen Alkalis.

glaubte zudem einen Unterſchied hinſichtlich der mediciniſchen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugenſalz aus der einen oder der andern dieſer Subſtanzen bereitet ſei. Glauber betrachtete dagegen in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identiſch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in ſeinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugenſalz ſei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinſte das aus Salmiak mit kohlenſaurem Kali bereitete. — Der Darſtellung aus Blut oder Urin mit einem Zuſatze von Potaſche gedenkt Mayow in ſeinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verſchiedenen thieriſchen Stoffen, welche er mit oder ohne Zuſatz von Potaſche oder Kalk deſtillirte; auch aus Salmiak.

Dieſe Angaben darüber, wie man das kohlenſaure Ammoniak darſtellen lernte, ſind hinreichend. Doch erhielt ſich noch längere Zeit die Anſicht, daß das aus verſchiedenen Subſtanzen gewonnene flüchtige Alkali ſehr verſchiedene mediciniſche Eigenſchaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts engliſche Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätheriſchen Oele beſtanden. Der Engländer Liſter theilte darüber 1700 mit, das erſtere werde aus Seide deſtillirt, der Franzoſe Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnſchädel eines gehängten oder ſonſt unnatürlich geſtorbenen Menſchen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirſchhorn und Elfenbein deſtillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Anſichten über dieſen Gegenſtand allgemeiner wurden, kann man 1758 ſetzen, wo Robert Doſſie in ſeiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thieriſchen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugenſalzes angeht, ſo heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Iſaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Baſilius Valentinus Uringeiſt oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meiſt gebraucht; noch im 17. bedient ſich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber ſagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den franzöſiſchen Antiphlogiſtikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert ist mir nicht bekannt. Basilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, sagt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste. Boyle beschreibt in seiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darstellungen des flüchtigen Laugensalzes aus thierischen Stoffen bei Zusatz von Kalk; er bemerkte einen Unterschied zwischen der so sich ergebenden Substanz und der ohne Zusatz von Kalk oder durch Beifügung von Potasche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeist angeht, ohne indeß zu einem andern Schlusse zu kommen, als daß das flüchtige Laugensalz manchmal mit Weingeist gerinne, manchmal nicht. Dieses Gerinnen hatte Raymund Lull zuerst wahrgenommen; er sagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet. Nachher beschrieb es wieder van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt. Van Helmont betrachtete diese Gerinnung als einen sehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnsteine entstehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii. Ammoniak.

Boyle fand also, daß nicht jedes flüchtige Laugensalz diese Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterschied er flüchtiges Laugensalz von diesen Eigenschaften nicht von anderem. Ebenso werden in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potasche nicht unterschieden. Zuerst machte auf das kaustische Ammoniak Kunkel in seinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerksam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegensatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet sich das Studium des kaustischen Ammoniaks mit dem der kaustischen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Untersuchung des Ammoniakgases.

Ehe wir die Darstellung des letztern Körpers und die Ansichten über seine Constitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüssigkeit anführen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugensalz hinsichtlich seiner Reactionen von dem fixen nicht unterschieden; daß beide den Queckſilbersublimat mit Reactionen.

Ammoniak. Reactionen.

verschiedener Farbe präcipitiren, erwähnte zuerst Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666); nachher machte Boyle in mehreren seiner Abhandlungen wieder darauf aufmerksam. — Der weißen Nebel, durch welche sich das Ammoniak zu erkennen giebt, wenn man eine Säure nahe bringt, erwähnt zuerst Kunkel in seinen Anmerkungen von den Principiis chymicis (1677); omne acidum applicatum spiritui volatili, constituit fumum, sagt er. Auf dieselbe Erscheinung machten dann Boyle in seiner Natural history of human blood (1684), St. F. Geoffroy (1713), Fr. Hoffmann (1722) u. A. wieder aufmerksam.

Vorkommen und Bildung.

Zu dem schon im Vorhergehenden über das Vorkommen und die Bildung des flüchtigen Laugensalzes Mitgetheilten ist noch Folgendes nachzutragen. Das Vorkommen desselben in Pflanzen nahm zuerst Sylvius de le Boë am Löffelkraut u. a. wahr; daß Eisenrost, der sich langsam aus feuchter Eisenfeile bildet, solches enthält, fand zuerst Bourdelin 1683.

Entdeckung des Ammoniakgases.

Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks (1727), daß Salmiak und Kalk, in einer mit Wasser gesperrten pneumatischen Geräthschaft erhitzt, nicht nur keine Luft entwickeln, sondern daß nachher eine beträchtliche Menge Wasser in den Apparat eindringt. Priestley machte denselben Versuch, nahm das Quecksilber als sperrende Flüssigkeit, und entdeckte das Ammoniakgas. Er beschrieb es zuerst 1774 in seinen Experiments and Observations on different Kinds of Air, und nannte es alcaline air.

Constitution.

Ueber die Constitution des flüchtigen Laugensalzes wurde lange nichts Bestimmtes geäußert. Noch im 17. Jahrhundert glaubten mehrere Chemiker, es sei nur eine Abart des fixen Alkali's, und könne aus diesem dargestellt werden; so wollte Cadet 1763 aus fixem Alkali durch Destillation mit salpetersaurem Quecksilber und Weingeist flüchtiges hervorgebracht haben, und Macquer spricht in seinem Dictionnaire de Chymie noch 1778 ganz bestimmt aus, diese Verwandlung trete bei der Destillation des fixen Alkali's mit fetten Materien ein.

Nach der Entdeckung des Ammoniakgases sah man ein, daß jede Ansicht über die Constitution des flüchtigen Laugensalzes sich auf die Untersuchung dieses Gases stützen müsse (wie dieses Macquer zuerst richtig bemerkte), und die Bestandtheile desselben wurden jetzt bald erkannt. Priestley bemerkte schon, bald nachdem er dieses Gas zuerst dargestellt hatte, daß es unter dem Einflusse fortgesetzt hindurchschlagender elektrischer Funken sein Volum bedeutend vergrößert, und daß dabei ein brennbares Gas auftritt.

Ammoniak. Constitution.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkali's bewies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniaks plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahrs 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlensäure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahre 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

*) Thomas Johann Seebeck war zu Reval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Ammoniak. Constitution.

in Jena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniaksalz, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wässeriges Ammoniak mit Queckſilber in Berührung unter dem Einflusse der galvanischen Elektricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieser den Versuch, und stellte aus Ammoniaksalzen mittelst des Galvanismus und zuerst mittelst Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy schlossen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und also Sauerstoff enthalte; Davy hauptsächlich auch deßhalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerstoff absorbire, wenn es sich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Destillation des Amalgams bei Abschluß der Luft stets Ammoniak und Wasserstoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zersetzt werde. Gay-Lussac und Thénard wiederholten (September 1809) gleichfalls diese Versuche, und sprachen sich bestimmt dafür aus, daß die Metallisirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, sondern auf einer Verbindung mit Wasserstoff beruhe. Es ist interessant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüssen verleiteten; Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug diese Ansicht auch auf das Ammoniak über. Gay-Lussac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Wasserstoff aufnimmt, und sahen hierin eine Stütze für die Ansicht, auch das Kali verbinde sich bei der Metallisirung mit Wasserstoff. — Gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief sich hauptsächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron, und schrieb gleichfalls die Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung des Amalgams der Zerlegung von Wasser zu.

Mehrere Aufsätze über diesen Gegenstand wurden von den verschiedenen Seiten gewechselt, ohne daß sogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die hauptsächlichsten der Ansichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufstellten. H. Davy äußerte schon 1809, möglicher Weise könne der Wasserstoff das erste, das Ammoniak das zweite und der Stickstoff das dritte Oxyd desselben Metalls sein. Berzelius stellte 1810 die Ansicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerstoff enthalten sein müßten, wobei er sich

Ammoniak. Constitution.

auf das damals entdeckte Gesetz über das constante Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis in neutralen Salzen stützte. Und da die Analyse das Ammoniak nur in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt, so nahm er an, in diesen sei Sauerstoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewissen metallischen Körpers, des Ammoniums, sollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerstoff den Wasserstoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickstoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. s. f. bilden. Später schrieb Berzelius, die chemische Einfachheit des Wasserstoffs zugestehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerstoffgehalt zu, daß er den Stickstoff als ein Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach bestände der Stickstoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerstoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickstoffs mit Wasserstoff vereinigt sind, enthielte also Sauerstoff in demselben Verhältniß, wie die anderen Basen. Diese Hypothese legte Berzelius namentlich noch 1819 in seiner Berechnung der chemischen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, trat indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwischen zur herrschenden gewordenen Ansicht bei, wonach der Stickstoff einfach und das Ammoniak also sauerstofffrei ist, und suchte nun die Analogie des Ammoniaks mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des erstern mit Sauerstoffsäuren stets Wasser enthalten sei, was er so erklärte, daß das Ammoniak mit dem Wasserstoff des Wassers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerstoff des Wassers zu einem Oxyd werde.

Diese Erklärung ist bekannt, ebenso daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniaks mit dem Wasserstoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier ist nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung schon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar stets darunter den im Ammoniumamalgame mit Quecksilber verbundenen Körper verstand, aber dem Worte den Begriff sehr verschiedenartiger Zusammensetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenso bei Berzelius 1810 und in den zunächst folgenden Jahren, wie denn in seiner ersten Abhandlung über die chemische Nomenclatur das Ammonium als Radical des Wasserstoffs und des Stickstoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Wasser verbun-

Ammoniak. Constitution.

den als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, stellte Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak sei den anderen Alkalien vergleichbar, wenn sich 1 Volum des ersteren Gases mit ½ Volum Wasserdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Wasser) vereinigt habe. Hiergegen schien zu streiten, daß Mitscherlich 1820 angab, 1 Aequivalent Kali werde in isomorphen Salzen durch 1 Aequivalent Ammoniak vertreten, wenn dieses mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden sei, was sich indeß bald berichtigte.

Salpetersaures u. schwefelsaures Ammoniak.

Die neueren Ansichten über die Constitution des Ammoniaks, ebenso die der Gegenwart ganz angehörigen Untersuchungen über die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze, können hier nicht besprochen werden. Hinsichtlich der anderen Ammoniaksalze erwähne ich hier noch kurz des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks; das erstere finde ich zuerst von Libavius gekannt; in seiner Alchymia (1595) meint dieser, (unreines) Vitriolöl gebe bei dem Abdampfen Krystalle, und setzt hinzu: Compendiosior ratio est per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in crystallos vel etiam pulverem, instar alcali. Nachher beschrieb wieder dieses Salz, und zuerst das salpetersaure Ammoniak, Glauber (in seiner Pharmacopoea spagyrica, 1667, und dem Nachträgen dazu). Von ihm hieß das erstere Salz noch lange Sal ammoniacum secretum Glauberi; das letztere wurde als Nitrum flammans bezeichnet. Glauber bereitete beide Salze durch Vermischung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das schwefelsaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem viel gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungsweisen dafür an, so z. B. schwefelsaure Metallsalze durch Ammoniak zu zersetzen und die Flüssigkeit abzudampfen, welche Vorschrift sich bald nach Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet. —

Schwefelammonium.

Die verschiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium sind erst seit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit zusammenstellen, welche auf die Darstellung und Eigenschaften hierher gehöriger Präparate gehen. Die Bereitung solcher Verbindungen läßt sich bis in das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Basilius Valentinus spricht bereits mehrmals von der Destillation des Schwefels mit Kalk und Salmiak. In der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Ein blutroth Oel wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Salarmoniaco und gemeinem Schwefel gemacht«, und in den Schlußreden:

„Vom grauen (Schwefel-) Pulver und calce viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.“ Nach Basilius ist dieses Oel auch gut zum Tingiren der Metalle; ob er damit eine Metallverwandlung oder Metallfärbung gemeint hat, lasse ich dahingestellt sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts kannte dieselbe Bereitungsmethode Beguin, welcher ihrer in seinem Tirocinium chymicum (erschien zuerst 1608) erwähnt; er nannte das entstehende Product oleum sulphuris, von Anderen wurde es nach ihm spiritus fumans sulphuratus oder spiritus sulphuris volatilis Beguini genannt. Dieses Schwefelpräparat kannten auch van Helmont und Boyle; der Letztere erwähnt in seinen Experiments and Considerations touching colours (1663) der Dämpfe, welche dasselbe ausstößt, und welche Blei- und Silberlösungen schwärzen. — Boyle bezeichnete diesen Körper als a volatile tincture of sulphur; von den späteren Chemikern wurde derselbe nach Boyle auch spiritus fumans Boylei genannt. Fr. Hoffmann wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch den Namen (besonders wenn es mit Weingeist versetzt war) tinctura sulphuris volatilis Fr. Hoffmanni. Hoffmann wußte auch (Observationum physico-chymicarum L. III, 1722), daß es mit Quecksilber auf nassem Wege Zinnober bildet. Schwefelammonium.

Der Auflösung der Schwefelblumen in starkem Aetzammoniak erwähnt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732). Wegen der Aehnlichkeit der Wirkungen, welche dieses Präparat und die gemeine Schwefelleber auf Metalllösungen äußern, wurde ersteres in dem vorigen Jahrhundert gewöhnlich als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. Reiner stellte dasselbe durch Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak zuerst Kirwan dar (1786). Eine Vergleichung der so entstandenen Verbindung mit der nach der ältern Methode bereiteten und genauere Versuche über die Wirkung der erstern auf Metallsolutionen stellte Berthollet 1796 an.

Ueber andere Verbindungen des Stickstoffs, als die eben durchgegangenen, kann ich hier nicht ausführlicher handeln, da die Entdeckung derselben meist in die neuere Zeit fällt und die Berichterstattung über sie deßhalb weniger dem hier hauptsächlich vorgesteckten Zwecke dient: die Kenntnisse und Ansichten der früheren Chemiker mit den jetzigen zu vergleichen.

Waſſer; Waſſerſtoff.

Einleitung. Quum inter omnia corpora, quae homines quotidie conspiciunt, aqua communissima habeatur omnium, eaque sensibus assiduo explorari, atque ad pleraque opera adhiberi soleat, evenit, ut putaverit unusquisque, se ejus naturam penitus perspexisse. Illi vero, qui sollicita cum cura ingenium illius intelligere sategerunt, vix invenere ullam rem, in rebus naturalibus, quae difficilius cognoscitur. So leitete Boerhave 1732 die Betrachtung des Waſſers in ſeinen Elementis chemiae ein, an der Genauigkeit der damaligen, über tauſend Jahre bereits als richtig anerkannten, Meinungen über das Waſſer zweifelnd. Und in der That hat die Chemie keinen andern Körper aufzuweiſen, hinſichtlich deſſen die Anſichten gleich lange Zeit hindurch ganz unbeſtritten waren, und doch plötzlich als irrig erkannt wurden.

Als Element galt das Waſſer ſeit den älteſten Zeiten bis vor wenigen Jahren; kaum vierzig Jahre ſind es, daß man noch die chemiſche Einfachheit des Waſſers zu vertheidigen ſuchte. In der moſaiſchen Schöpfungsgeſchichte wird des Waſſers als einer der erſten Stoffe, die geſchaffen wurden, erwähnt; bei den Indiern und Aegyptern wird in früheſter Zeit bereits das Waſſer als der Grundſtoff aller oder der meiſten anderen Körper angeſehen; bei den Griechen vertheidigte Thales (um 600 vor Chr.) die Anſicht, das Waſſer ſei das einzige wahre Element, nur aus ihm haben ſich alle anderen Körper gebildet, die Pflanzen und die Thiere verdanken ihm ihre Entſtehung. Als eins der Elemente wurde das Waſſer auch von Ariſtoteles angeſehen, und während mehr als tauſend Jahren herrſchte dieſe Lehre. Nichts über allmälige Bekanntwerdung dieſes Körpers haben wir alſo zu berichten, ehe wir zu der Unterſuchung übergehen, wie man

die Zusammengesetztheit des Wassers erkannte (die Unterscheidung und Untersuchung der Mineralwasser haben wir schon im II. Theil, Seite 50 ff. besprochen); wohl aber ist hier Einiges noch vorauszuschicken, was die lange behauptete Verwandlung des Wassers in andere als elementare betrachtete Stoffe angeht.

Verwandlung des Wassers in Erde.

Zweierlei Ansichten wurden hier lange geltend zu machen gesucht: das Wasser könne sich in gemeine Luft verwandeln, und: es könne zu Erde werden. — Ueber die erstere dieser Ansichten haben wir bereits im Vorhergehenden, Seite 188 f., berichtet, über die letztere ist hier vollständiger zu handeln.

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

Die Philosophen der frühesten Zeit, an deren Ansichten wir eben erinnerten, nahmen bereits an, aus dem Wasser könne sich durch Verdichtung erdige (feste) Materie bilden. Als ein aus Wasser gebildeter Körper solcher Art wird bald der Bergkrystall genannt. Diodor (um 30 v. Chr.) äußert sich schon, der Bergkrystall entstehe aus dem reinsten Wasser, nicht durch Kälte, sondern durch die Einwirkung himmlischen Feuers. Auf eine solche Ansicht über die Entstehung dieses Steins aus Wasser deutet auch der Name κρύσταλλος (Eis) hin, mit welchem ihn die Griechen belegten. Doch wird bald auch die mit dieser Benennung mehr übereinstimmende Meinung ausgesprochen, der Krystall entstehe aus dem Wasser nicht durch Wärme, sondern durch lange andauernde Kälte. So sagt Plinius, nachdem er von festen Körpern gesprochen hat, welche seiner Meinung nach aus Feuchtigkeit durch Wärme entstanden sind: Contraria huic causa crystallum facit, gelu vehementiore concreto. Non alibi certe reperitur quam ubi maxime hibernae nives rigent, glaciemque esse certum est; unde et nomen Graeci dedere. Ebenso äußert sich der jüngere Seneca und mehrere Andere jener Zeit, und dieselbe Ansicht berichtet uns Isidorus aus dem 7. Jahrhundert. Agricola im 16. Jahrhundert bekämpfte erst diesen Irrthum; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum meint er, wenn der Krystall auf diese Art aus Wasser entstehe, so müsse er leichter sein als Wasser, wie ja auch das Eis auf diesem schwimme; und er bestreitet allgemein, daß aus reinem Wasser ohne einen Zusatz irgendwie eine steinige Materie entstehen könne: Satis intelligimus, ex sola aqua non gigni lapidem ullum. Und im 17. Jahrhundert meint Becher in seiner Physica subterranea (1669): Falsum

Anſicht, daß der Quarz verwandeltes Waſſer ſei.

est, ex glacie crystallos generari, quandoquidem etiam in locis generentur, ubi nec magna nec continua glacies observatur.

Die Anſicht, daß das Waſſer ſich durch Kälte zu ſteinigen oder erdigen Körpern verdichten laſſe, kommt ſeit jener Zeit ſeltener vor, und die Gelehrten, welche noch den Quarz für irgendwie kryſtalliſirtes reines Waſſer halten (Boyle, Bartholin, Henkel, Leibnitz u. A. thaten es noch), äußern ſich nicht genau, wie ihrer Meinung nach dieſe Umwandlung vor ſich ging. Dagegen gewinnen andere Ideen über eine ſolche Verwandlung des Waſſers Beſtand; es wird behauptet, das Waſſer laſſe ſich durch gewiſſe chemiſche Mittel zu Stein machen, oder es werde durch Wärme zu Erde, oder durch die Lebenskraft der Vegetabilien.

Ueber die alchemiſtiſche Verwandlung des Waſſers zu Stein.

Ueber die geheime chemiſche Verwandlung des Waſſers in Stein, deren nur einige alchemiſtiſche Schwärmer erwähnen, habe ich hier nur wenig anzugeben. Im 17. Jahrhundert glaubten viele Alchemiſten daran; Joh. Chr. Orſchall, ein heſſiſcher Bergbeamter, welcher 1684 eine Schrift über den Caſſius'ſchen Goldpurpur unter dem Titel Sol sine veste ſchrieb, erzählt darin eine ſolche Transmutation, die um's Jahr 1672 in Hamburg vorgekommen ſei, wo ein unbekannter Menſch vor einer anſehnlichen Geſellſchaft in einem Wirthshauſe ein Glas Brunnenwaſſer durch Zuſatz einer kleinen Menge einer unbekannter Subſtanz in harten Kryſtall verwandelt habe. Noch im vorigen Jahrhundert fanden ſolche Geſchichten Gläubige. Ein großer Apoſtel des Roſenkreuzerthums, Hofrath Schmid aus Jena, verwandelte 1754 vor den Augen des Apothekers Cappel in Kopenhagen ein Weinglas voll Waſſer mittelſt weniger Tropfen einer mitgebrachten Flüſſigkeit in Kryſtall; das Waſſer condenſirte ſich dabei in einen kleinern Raum und der entſtehende Stein gab Funken am Stahl. Die Wahrheit dieſer Geſchichte glaubte Profeſſor Kratzenſtein in Kopenhagen noch 1783 und 1784 ausdrücklich verbürgen zu können.

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

Verlaſſen wir dieſe Schwindeleien und gehen zu der Betrachtung über, wie ſich die Anſicht entwickelte und berichtigte, das Waſſer werde durch Hitze in Erde umgewandelt.

Boyle.

Man findet dies zuerſt in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts ausgeſprochen, faſt gleichzeitig von Boyle und von Borrichius. Boyle berichtet in ſeinen Experiments and Observations touching the origin of qualities and forms (1664) nach eigenen und fremden Verſuchen, aus einer Unze reinen Waſſers laſſen ſich durch fortgeſetztes Deſtilliren ſechs

Drachmen einer weißen, leichten, geschmacklosen und in Wasser unlöslichen Erde gewinnen. Boyle'n schien somit die Verwandlung von Wasser in Erde ziemlich erwiesen; doch äußerte er noch Zweifel, die er nicht wohl heben konnte, weil ihm ein großer Theil der bei der langwierigen Operation erhaltenen Erde verloren gegangen war. Ein Freund hatte ihn zwar versichert, das Glasgefäß, worin man diese Verwandlung vornehme, werde dabei nicht angegriffen, aber Boyle stellte sich doch die Frage, ob wohl ein Glas, worin man so Wasser in Erde verwandle, nachher noch gerade so viel wiege, wie ein leeres, in gleicher Wärme mit dem vorigen erhaltenes; eine Frage, die er nicht selbst löste, aber durch deren Beantwortung Lavoisier hundert Jahre später den Ungrund von Boyle's Glauben darthat. Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Bestimmtere Folgerungen, als Boyle, zog aus ähnlichen Versuchen Olaus Borrichius*); er beschreibt in seiner Schrift: Hermetis, Aegyptiorum et Chemicorum sapientia ab Hermanni Conringii animadversionibus vindicata (vergl. Theil II, Seite 247 f.), 1674 folgende Versuche: 100 Pfund Schnee-, oder Regen-, oder Hagelwasser, in gläsernen Gefäßen verdampft, verwandelten sich in eine staubige Erde, die zum Theil aus Kochsalz zu bestehen schien. Er beruft sich auch auf Erfahrungen des Oxfordischen Arztes Edmund Dickinson, welcher gefunden habe, das Wasser gebe selbst nach hundertmaliger Destillation beim Verdampfen noch Erde. Borrichius behauptete, durch immer wiederholtes Destilliren könne man Wasser ganz und gar in eine feuerfeste, unschmackhafte Erde verwandeln. Borrichius.

Diese Ansichten erhielten die Zustimmung der meisten Naturforscher; selbst Newton glaubte in seiner Optice (1701) an diese Verwandlung. Der erste, welcher sich dagegen aussprach, war Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732); auch er erhielt bei der Destillation von Regenwasser ein wenig Erde, leitete diese aber von dem feinen Staube ab, Boerhave.

*) Olaus Borrichius, geboren 1626 zu Borchen auf Jütland (von welchem Orte er sich Borrichius nannte), gestorben 1690 als Professor der Philologie, Poesie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, war ein eifriger Vertheidiger der Alchemie und suchte namentlich das hohe Alter dieser Wissenschaft eifrig und mit großer Belesenheit, aber mit wenig Kritik, nachzuweisen. Außer dem obengenannten Werke erschienen noch von ihm: Dissertatio de ortu et progressu Chemiae (1668), und (erst nach seinem Tode): Conspectus scriptorum chemicorum (1697).

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

welcher ſtets ſich in der Atmoſphäre befinde und in den Gefäßen ablagere; um je öfter man die Deſtillation des Waſſers aus neuen Gefäßen wiederhole, um ſo mehr Staub bringe man ſo in das Waſſer. Boerhave glaubt wohl, daß das Waſſer bei der Vereinigung mit anderen Körpern feſt werden könne, aber daß die Elemente des Waſſers ohne Zuſatz eines andern Körpers nur durch Deſtillation ſich in Erde verwandeln, ſei bis dahin noch durch kein zuverläſſiges Experiment bewieſen.

E. J. Geoffroy.

Die unrichtigere Meinung wurde indeß durch Boerhave's Urtheil nicht unterdrückt; ſchon 1738 behauptete E. J. Geoffroy in den Memoiren der Pariſer Akademie wieder die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Deſtillation. Er deſtillirte daſſelbe Waſſer zwanzigmal, und ob er gleich ſich ſtets neuer Glasgefäße bediente, bildete ſich doch bei jeder

Eller.

Operation eine neue Menge eines erdigen Reſiduums. — Eller ſuchte 1746 in den Denkſchriften der Berliner Akademie zu zeigen, nicht nur durch Deſtillation, ſondern auch durch Reiben in einem gläſernen Mörſer könne das Waſſer in Erde verwandelt werden. In ſeinen »Anmerkungen

Pott.

über verſchiedene Sätze und Erfahrungen des Hrn. Eller« erklärte Pott 1756 ganz richtig dieſe Erde für Abgeriebenes, und führte zum Beweiſe an, daß ſie in heftigem Feuer wieder zu Glas ſchmelze; Eller's Replik (1757), daß ſein Mörſer und ſeine Keule vom härteſten Glas und ſehr glatt ſeien, auch keine Spur von Abnutzung zeigten, ſchien indeß damals den Meiſten befriedigend. Der Glaube an eine ſolche Verwandlung des

Marggraf.

Waſſers in Erde wurde namentlich durch Marggraf's Autorität noch beſtärkt, welcher 1751 und 1756 in den Denkſchriften der Berliner Akademie Verſuche publicirte, wonach das reinſte natürliche und ſelbſt das deſtillirte Waſſer bei nochmaliger Deſtillation Erde abſetze. Hundert Berliner Quart des reinſten Regenwaſſers lieferten ihm hundert Gran Kalkerde nebſt etlichen Gran Salz- und Salpeterſäure; hundert Quart Schneewaſſer hinterließen ſechzig Gran Kalkerde, einige Gran Salzſäure und eine ſchwache Spur Salpeterſäure. Aus dreizehnmal deſtillirtem Waſſer erhielt er bei jeder neuen Deſtillation noch Erde, um ſo mehr, je ſtärkere Hitze er angewandt hatte; die erhaltene Erde beſtand zur Hälfte aus Kalkerde, zur Hälfte aus Kieſelerde. Den (von Boerhave gemachten) Einwurf, dieſe Erde komme von dem atmoſphäriſchen Staube, ſuchte Marggraf zu widerlegen, indem er das Waſſer in eine mit der Retorte hermetiſch verbundene Vorlage überdeſtillirte, wo ſich doch Erde bildete; auch behauptete er,

dieſe Erde bilde ſich, wenn man nur das Waſſer in verſchloſſenen Glas- Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.
gefäßen ſehr anhaltend ſchüttele. Marggraf meinte, dieſe Erde bilde ſich in ähnlicher Art aus dem Waſſer, wie das Queckſilber bei dem Schütteln und ähnlichen Operationen ein ſchwarzes Pulver abſetze. — So glaubte auch Leidenfroſt bei ſeinen bekannten Verſuchen über das Verhalten Leidenfroſt.
des Waſſers auf erhitztem Metall (in ſeiner Dissertatio de aquae communis nonnullis qualitatibus, 1756) an eine ſolche Verwandlung, weil das Waſſer nach ſeiner Verdampfung in einem eiſernen Löffel ſtets Erde zurücklaſſe.

Daß alle ſolche Verſuche die Verwandlung des Waſſers in Erde nicht beweiſen, ſuchte 1767 vor der Pariſer Akademie Le Roy darzuthun. Er Le Roy.
meinte, die Erde ſei nur dem Waſſer aufgelöst beigemiſcht; ohne daß ſie bei jedesmaliger Deſtillation neu entſtehe, ſetze ſich dabei immer nur ein Theil von ihr ab, während der größere Theil mit überdeſtillire; durch fortgeſetzte Deſtillation könne man wohl die im Waſſer enthaltene Menge Erde vermindern, aber nie gänzlich abſcheiden, und deßhalb ſetze ſich auch bei noch ſo oft wiederholter Deſtillation eine kleine Menge Erde ab.

Zuerſt zeigte den wahren Urſprung dieſer Erde Lavoiſier; ſeine Lavoiſier.
Verſuche über dieſen Gegenſtand ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1770 enthalten. Anſtatt das Waſſer oft wieder von Neuem zu deſtilliren, hielt es Lavoiſier längere Zeit in einem verſchloſſenen Apparat (dem Pelican der Alchemiſten) im Kochen, wo das verdampfende Waſſer ſich im obern Raume condenſirte, und ſtets wieder nach unten floß, um von Neuem zu verdampfen. Etwas über drei Pfund Waſſer ließ er hierin länger als ein Vierteljahr kochen; der Apparat hatte jetzt noch daſſelbe Gewicht, wie vorher. Das Waſſer enthielt jetzt 20,4 Gran Erde, das Glas des Gefäßes hatte hingegen um 17,4 Gran an Gewicht abgenommen. Lavoiſier, dieſe Gewichtsverſchiedenheit als einen Verſuchsfehler erkennend, ſchloß aus dieſer Beobachtung, das Waſſer werde beim Sieden in Glasgefäßen nicht in Erde verwandelt, ſondern die, welche ſich nach dieſer Operation darin finde, rühre von einer Auflöſung des Glaſes her.

Dieſer Schluß wurde indeß nicht von allen Chemikern als richtig an- Demachy.
erkannt. Demachy ſuchte ihn durch Verſuche zu entkräften, welche er 1774 in dem Journal de Physique mittheilte. In zwei mit den Hälſen zuſammengeſchmolzenen Retorten, deren eine er mit Waſſer gefüllt hatte,

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

deſtillirte er dieſes herüber und hinüber; nach der ſechzehnten Deſtillation hatte der Apparat an Gewicht abgenommen, was Demachy als auf einer Verwandlung von Waſſer in Luft beruhend erklärte; es hatte ſich Erde gebildet, und die Glasgefäße ſollten an Gewicht nichts verloren haben. — Achard, welcher Verſuche über denſelben Gegenſtand in dem Berliner Journal littéraire 1776 mittheilte, vermied den Gebrauch der Glasgefäße; er ließ Waſſer auf einer reinen ſilbernen Platte verdampfen und erhielt Erde, deren Entſtehung er jedoch lieber in einer Scheidung, als in einer Verwandlung ſuchen wollte. So kamen mehrere Verſuche zuſammen, welche viele Chemiker in ihren Anſichten über dieſe wichtige Frage unſicher machten.

Achard.

Scheele.

Scheele nahm deßhalb die Unterſuchung derſelben auf's Neue vor; die Reſultate theilte er in der Vorrede zu ſeiner »Unterſuchung von Luft und Feuer« (1777) mit. Er fand als Beſtandtheile der bei dem Kochen des Waſſers in Glasgefäßen entſtehenden Erde Kieſelerde und wenig Kalkerde, und außerdem, daß das Waſſer Kali aufgelöst enthält; es waren alſo die Beſtandtheile des Glaſes in dem Waſſer enthalten; das Glasgefäß ſelbſt war angegriffen. Er kam ſo zu demſelben Schluſſe, wie Lavoiſier.

Wir wollen die ſpäteren Discuſſionen über dieſen Gegenſtand, den man ſchon damals als abgeſchloſſen anſehen konnte, nur kurz betrachten.

Wallerius.

Wallerius, welcher ſchon früher die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Erhitzen oder Reiben behauptet hatte, griff Lavoiſier's und Scheele's Verſuche an. Fontana betrachtete noch 1779 die Frage als unentſchieden, und behauptete dabei, wenn Waſſer in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt werde, ſo würden dieſe ſchwerer; 1782 jedoch erklärte er ſich entſchieden gegen die ältere Anſicht. Vollſtändig erledigt wurde der Gegenſtand durch die Verſuche, welche Carl von Dalberg (»Neue chemiſche Verſuche, um die Aufgabe aufzulöſen, ob ſich das Waſſer in Erde verwandeln laſſe«, 1783) anſtellen ließ. Er ließ 50,000 Tropfen Waſſer auf erhitzten ſilbernen Platten verdunſten, und es fand ſich, daß dabei keine Erde entſteht, ſondern nur die allenfalls im Waſſer ſchon enthaltene abgeſetzt wird.

Fontana.

Dalberg.

So vieler Anſtrengungen bedurfte es, eine Anſicht zu widerlegen, welche von den ausgezeichnetſten Chemikern lange behauptet worden war. Gleich viele Unterſuchungen wurden darüber angeſtellt, inwiefern die Lebenskraft, und namentlich die der Vegetabilien, Waſſer in Erde verwandeln könne.

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde bei der Vegetation.

Kann gleich diese Frage jetzt vielleicht als entschieden angesehen werden, so sind doch die letzten Untersuchungen darüber noch so neu, daß sie hier nicht besprochen werden dürfen. Nur über die älteren Versuche will ich hier Einiges kurz mittheilen. Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation.

So alt die Behauptung ist, Wasser bilde die erdigen Bestandtheile der Pflanzen (wenn man des Thales Lehre, daß die Pflanzen nur verdichtetes Wasser seien, so deuten will), so spät folgten erst die Versuche, sie auf experimentalem Wege zu beweisen. Van Helmont war, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, der Erste; seinen Hauptversuch habe ich bereits (im I. Theil, Seite 120) mitgetheilt. Ihm folgte Boyle, welcher in seinem Chemista scepticus (1661) Beobachtungen an Pflanzen mittheilt, deren erdige Bestandtheile bei dem Wachsen an Gewicht zunahmen, ohne daß die Erde, worin sie standen, an Gewicht verlor; auch er entschied sich, das Wasser, womit sie begossen wurden, habe sich in Erde verwandelt. Ebenso urtheilte Eller in den Denkschriften der Berliner Akademie für 1746 (er ließ Pflanzen in reinem Wasser wachsen); ebenso Bonnet, Duhamel, Wallerius und viele andere Naturforscher des 18. Jahrhunderts, wie des jetzigen. — Diese Art der Verwandlung wurde weniger als eine chemische betrachtet, und wir wollen uns mit der Aufzählung der späteren Beobachter nicht aufhalten; der Glaube an sie wurde erschüttert, als dargethan wurde, das Wasser sei durch chemische Mittel nicht in Erde zu verwandeln. Dieses aber zeigten die eben angegebenen Untersuchungen Lavoisier's, Scheele's und Dalberg's; noch mehr wurde man von dieser Wahrheit überzeugt, als man die Zusammensetzung des Wassers richtig kennen lernte.

Das Wasser wurde bis zu 1781 allgemein als ein einfacher Körper angesehen; man kannte keine Bestandtheile desselben. Wenn einige Stellen aus früheren Schriftstellern hiergegen zu streiten scheinen, so beruht dies auf dem Unterschiede, den man zwischen einfachen (unzerlegten) Körpern und Elementen gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu machen versuchte; Boyle z. B., ob er gleich Bestandtheile des Wassers nicht kennt, zweifelt doch in seinem Chemista scepticus (1661), ob es wirklich ein Element zu nennen sei, da er unter den Elementen unverwandelbare Körper verstanden wissen wollte, und das Wasser doch in Erde verwandelbar sei. In gleichem Sinne, und zudem gewöhnliches (unreines) Wasser Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers.

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers.

mit reinem verwechſelnd, meint Becher in ſeiner Schrift de minera arenaria perpetua (1680): Aqua pro elemento vel simplici corpore non habenda est, sicuti Robertus Boyle recte docet, sed mixtum ens esse reputandum est, quod multum de terra aliqua, quae terreae et salsae naturae est, in se contineat, sicuti universum mare, maxima sc. pars mundi, evincit. Dieſe Aeußerungen beweiſen alſo nichts dagegen, daß das Waſſer ſtets als ein chemiſch einfacher Körper galt, und die summa simplicitas, welche ihm Boerhave im Einklange mit den früheren Chemikern ausdrücklich zuſchrieb, wurde von allen Späteren bis zu 1781 ebenſo einſtimmig anerkannt. Ganz beſtimmt nennt es Macquer noch 1778 einen chemiſch unzerlegbaren Körper, der deßhalb den Elementen zuzuzählen ſei.

Zu der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers leitete der ſynthetiſche Weg, die Verbrennung des Waſſerſtoffs. Die früheren Wahrnehmungen über dieſen Körper müſſen wir hier einſchalten.

Waſſerſtoff.

Erkenntniß ſeiner Eigenſchaften.

Die älteren Alchemiſten ſcheinen keine Kenntniß von dieſem Gas gehabt zu haben; noch Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert, welcher wiederholt die Auflöſung des Eiſens in Schwefelſäure beſchreibt, gedenkt nicht mit einem Worte der dabei ſich entwickelnden Luftart. Paracelſus in dem folgenden Jahrhunderte machte zuerſt darauf aufmerkſam; ſeine Archidoxa enthalten die Beſchreibung, wie ſich Eiſen in verdünntem Vitriolöl auflöst, mit der Bemerkung: »Luft erhebt ſich und bricht herfür gleichwie ein Wind«. Auf die Entzündbarkeit und den übeln Geruch der hier entſtehenden Luft machte in dem Anfang des 17. Jahrhunderts Turquet de Mayerne in ſeiner Pharmacopoea aufmerkſam; die Entzündbarkeit der aus Eiſen mit Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure ſich entwickelnden Luft beſprach auch Boyle in ſeinen New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672), in ſeiner General History of the Air (1692) u. a. Doch wurde dieſe Eigenſchaft wenig beachtet; Mayow, welcher Waſſerſtoffgas entwickelte (vergl. Seite 181), erwähnt dieſer Eigenthümlichkeit nicht; Becher, der daſſelbe Gas gekannt zu haben ſcheint, ebenſo wenig. N. Lemery ſagt nichts davon in den erſten Ausgaben ſeines Cours de Chymie; erſt 1700 ſchenkte er dieſer Eigenſchaft Aufmerkſamkeit, wo er durch Verſuche mit dem brennbaren Gas, die er vor den Augen der Pariſer Akademie anſtellte, eine Erklärung für den Donner

Waſſerſtoff. Erkenntniß ſeiner Eigenſchaften.

geben wollte. Seine Beſchreibung iſt ausführlicher, als irgend eine vor ihm gegebene; er ſagt (in den Memoiren der Akademie für 1700): J'ai mis dans un matras de moyenne capacité et dont le cou avait été coupé, trois onces de bon esprit de vitriol, et douze onces d'eau commune; j'ai fait un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté en plusieurs réprises une once ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait une ébullition et des vapeurs blanches; j'ai presenté une bougie allumée à l'embouchure du matras; cette vapeur a pris feu, et en même temps a fait une fulmination violente et éclatante; j'en ai encore approché la bougie allumée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations semblables à la première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez souvent rempli d'une flâme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de la liqueur, et quelque fois la flâme a duré un espace de temps assez considérable au cou du matras *).

Lemery bemerkte noch, daß die Salzſäure dieſelbe Wirkung thue, wie die Schwefelſäure, daß aber die Salpeterſäure zu dieſen Verſuchen nicht anwendbar ſei.

Wenig wurde zu der Kenntniß des Waſſerſtoffs in der nächſten Zeit beigetragen. Seine detonirende Eigenſchaft, wie ſie Lemery bemerkt hatte, kannte auch Kunkel, welcher in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) bei Gelegenheit der Bereitung des Eiſenvitriols darüber ſpricht; auch Stahl nimmt in ſeiner Schrift »von dem ſogenannten sulphure« (1718) darauf Bezug. Erſt Cavendiſh fügte Neues zu der Erkenntniß dieſes Gaſes. In ſeinen Experiments on factitious Air zeigte er (1766), daß das Waſſerſtoffgas, welches er inflammable air nannte, eine eigenthümliche Luftart ſei; daß dieſelbe Luftart entſteht, wenn man Eiſen, oder Zinn, oder Zink in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure auflöst; daß die verſchiedenen Metalle verſchieden viel von dieſer Luftart geben, nach ſeinen Beſtimmungen Eiſen $\frac{1}{22}$ (richtig $\frac{1}{28}$), Zink $\frac{1}{24}$ (richtig $\frac{1}{32}$), Zinn $\frac{1}{44}$ (richtig $\frac{1}{59}$) ſeines Gewichts. Das ſpec. Gewicht des Gaſes beſtimmte er zu $\frac{1}{11}$ (richtiger $\frac{1}{14}$) von dem der gemeinen Luft. Auf

*) Die ſo hervorgebrachte Flamme heißt bei den Chemikern des 18. Jahrhunderts manchmal lumen philosophicum. — Den Ton, welchen eine ſolche Flamme in einem darüber geſtürzten Glaskolben hervorbringt und der einer paſſenden Vorrichtung den Namen der chemiſchen Harmonika geben ließ, bemerkte zuerſt Higgins 1777.

Waſſerſtoff. ſeine anderen Wahrnehmungen und Anſichten werde ich gleich zurückkommen.

Bald nach Cavendiſh entdeckte man noch mehrere Bereitungsarten des Waſſerſtoffgaſes. De Laſſone und Scheele entdeckten gleichzeitig, daß das Zink auch bei ſeiner Auflöſung in ätzendem flüchtigen oder fixen Alkali ſolche entzündliche Luft entwickle; die Verſuche des Erſtern ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1776, die des Letztern in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) beſchrieben.

Daß das Waſſerſtoffgas bei Miſchung mit Luft durch den kleinſten elektriſchen Funken entzündet wird, entdeckte Volta 1777. — Daß der unangenehme Geruch, den man meiſt an ihm wahrnimmt, ihm weſentlich zukomme, glaubte noch Fourcroy 1801 in ſeinem Système des connaissances chymiques.

Benennungen. Ehe ich zu der Betrachtung der Anſichten übergehe, welche man über das Waſſerſtoffgas hegte, will ich die Benennungen deſſelben kurz anführen. Man bediente ſich im 18. Jahrhundert des ſchon von van Helmont für alle entzündlichen Luftarten gebrauchten Namens Gas pingue; Cavendiſh's Bezeichnung inflammable air ging überſetzt in alle Sprachen über; die Benennung Hydrogen oder Waſſerſtoff datirt von 1787, wo ſie in der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur aufgeſtellt wurde.

Verwechſelung des Waſſerſtoffs mit anderen entzündlichen Gaſen. Die letzte Benennung iſt die einzige, welche ſpäter zur Bezeichnung des reinen Waſſerſtoffs diente; alle früheren Namen, und im Anfang ſelbſt die Bezeichnung Hydrogen bei Einigen, gingen auf alle entzündlichen Luftarten. Man hielt dieſe alle für nicht weſentlich verſchieden; neben die Luft aus Eiſen oder Zink und Säure ſtellte man die entzündliche Luft, welche bei der Deſtillation organiſcher Subſtanzen entweicht, die verſchiedenen Kohlenwaſſerſtoffe, das Kohlenoxydgas, den Dampf des Aethers, Salpeteräthers u. ſ. f. Man glaubte, es gebe nur Eine entzündliche Luft; dieſe könne zwar mit verſchiedenen anderen Subſtanzen verunreinigt ſein, aber in jeder entzündlichen Luft müſſe das reine brennbare Gas, unſer Waſſerſtoff, enthalten ſein. So ſagt Fourcroy noch 1793 in ſeinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie: Il en est, à la verité, quelques-uns qui pensent qu'il y en a réellement plusieurs espèces (d'air inflammable); tels sont, suivant eux, le gaz inflammable obtenu du fer et du zink par l'eau, qui brule en rouge et détonne avec l'air vital; celui que Lasonne a retiré du bleu de Prusse, de la réduction des fleurs de zink

par le charbon, qui brule sans détonner avec l'air; le gaz inflammable des marais, qui brule en bleu et ne détonne pas; celui que l'on obtient de la distillation des matières organiques, et qui ressemble au gaz des marais. Mais une analyse exacte nous a prouvé que ces deux derniers sont des composées de véritable gaz hydrogène pur détonnant avec du gaz azote et de l'acide carbonique en différentes proportions, et nous étions portés à croire, avec l'illustre Macquer, en 1782, qu'il n'y a qu'un être de cette espèce susceptible de plusieures modifications par ses combinaisons avec différentes substances. Les travaux d'un grand nombre de physiciens ont confirmé cette opinion. — Je crois donc qu'on peut regarder comme démontré aujourd'hui, qu'il n'y a qu'un seul espèce de gaz inflammable provenant toujours de la décomposition de l'eau, la reformant par son union avec l'air vital; en un mot, qu'il n'existe dans ce genre que le gaz hydrogène présentant plus ou moins d'inflammabilité et des couleurs diverses dans sa combustion, suivant qu'il est mêlé ou combiné avec différens autres corps. Waſſerſtoff.

Bei der ſpeciellen Geſchichte mehrerer brennbaren Gaſe werde ich auf ſolche Verwechſelungen zurückkommen. Eine Trennung derſelben von dem reinen Waſſerſtoffgas wurde dadurch vorbereitet, daß man die Eigenſchaft des letztern kennen lernte, bei dem Verbrennen reines Waſſer zu geben. Was nur dieſes letztere Verbrennungsproduct giebt, nannte man ſpäter reines Waſſerſtoffgas. Dieſe letztere Entdeckung über die Waſſerbildung bei dem Verbrennen ließ auch die Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs ſich berichtigen; hinſichtlich der früheren iſt Folgendes zu bemerken.

Schon im 17. Jahrhundert ſcheint man die Anſicht gehabt zu haben, das bei der Auflöſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde brennbare Gas ſei der brennbare Beſtandtheil der Metalle. Daß dieſe Luft aus dem Metall komme, ſcheint Becher's Anſicht geweſen zu ſein, welcher in ſeinem Oedipus chymicus (1664), ſehr undeutlich übrigens, von einem aëre congelato corporum redet, qui in generatione metallorum inhalat, exhalat et coruscat. Beſtimmt erklärt dieſe Luftart für den entzündlichen Beſtandtheil der Metalle (den Schwefel derſelben, wie man damals ſagte) N. Lemery (1700) in ſeiner oben erwähnten Abhandlung: Il faut nécessairement, que le soulfre qui s'exalte en vapeur et qui s'enflâme, vienne uniquement de la limaille de fer, car ni l'eau ni l'esprit de vitriol, et principalement le plus fort, comme celui que j'ai employé, n'ont rien Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

de sulfureux ni d'inflâmable, mais le fer contient beaucoup de soulfre, comme tout le monde le sait; il faut donc que le soulfre de la limaille de fer ayant été rareſié et développé par l'esprit de vitriol, se soit exalté en une vapeur très susceptible du feu.

Dieſe Anſicht, daß das entzündliche Gas der brennbare Beſtandtheil der Metalle, das Phlogiſton, ſei, erhielt ſich lange (vergl. bei der Geſchichte des Phlogiſtons, Seite 153 ff. dieſes Theiles). Cavendiſh entwickelte ſie 1766, Volta deutete dieſelbe Anſicht an, wenn er dieſes Gas in ſeiner Lettera sull' aria inflammabile (1776) einen luftigen Schwefel, solfo aereo, nannte; ſpäter (in einer neuen Ausgabe des vorigen, 1778) meinte er, es ſei ein mit luftigem Salze vereinigtes Phlogiſton, flogisto legato strettamente con una maniera di sale aereo. Daß Phlogiſton ſein Hauptbeſtandtheil ſei, meinten alle ſpäteren Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems; Scheele betrachtete (1777) es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiſton; Andere glaubten, in ihm ſei außer Phlogiſton auch etwas von der Säure, die zu ſeiner Bereitung gedient habe, enthalten. Die meiſten Anhänger fand aber unter den Phlogiſtikern die von Kirwan ſeit 1781 vertheidigte Anſicht, Waſſerſtoffgas und Phlogiſton ſeien ganz identiſche Körper (vergl. Seite 153).

Was dieſer Anſicht damals großes Gewicht gab, die Entdeckung der Fähigkeit des Waſſerſtoffs, Metallkalke zu reduciren u. a., habe ich am eben angeführten Orte bereits auseinandergeſetzt. Aber kurz nach der Zeit, wo ſie Kirwan am conſequenteſten entwickelte, wurde ſie durch eine neue Entdeckung geſtürzt; die Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers zeigte, wie man die Entwicklung des Waſſerſtoffs bei der Löſung von Metallen erklären kann, ohne anzunehmen, er komme aus dem Metall.

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers und Beobachtungen über die Verbrennung des Waſſerſtoffs.

Was bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs vorgeht, hatte man ziemlich früh zu beachten angefangen. N. Lemery erwähnt 1700 der Exploſion, welche ſtattfindet, wenn dieſes Gas mit Luft gemiſcht entzündet wird; daß reines Waſſerſtoffgas bei der Entzündung nicht explodirt, wußte er, giebt aber eine ſehr undeutliche Erklärung für den ſo verſchiedenen Erfolg: Quand ces fumées (das Gas) sortiront trop vite, et qu'on y mettrait la bougie allumée, elles ne feraient que s'enflâmer au cou du matras sans faire de fulmination; car ce bruit ne vient que de ce que le soulfre de la matière étant allumé jusque dans le fond du matras, trouve de la résí-

stance à s'élever, et il fait un grand effort pour fendre l'eau et se débarasser. — Kunkel und Stahl kannten diese explodirende Eigenschaft gleichfalls. Cavendish bestimmte zuerst 1766, innerhalb welcher Grenzen bei der Vermischung mit Luft das Wasserstoffgas noch explodirt; er fand, daß eine Mischung aus 1 Volum des letztern mit mehr als 9 Volumen der erstern nicht mehr detonirt, und daß eine Mischung aus 11 Volumen des letztern mit weniger als 2 Volumen der erstern ohne Explosion verbrennt; er ermittelte außerdem noch, daß die Mischung aus 3 Volumen Wasserstoff und 7 Volumen gemeiner Luft am stärksten explodirt.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers und Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs.

Nach der Entdeckung des Sauerstoffs (1774) fand man bald, daß das entzündliche Gas bei Mischung mit diesem noch stärker explodirt, als mit gemeiner Luft; Priestley besprach dieses schon 1775, und gab an, 1 Volum des entzündlichen Gases explodire am stärksten, wenn es mit $^1/_2$ Volum Sauerstoff gemischt sei. Die Mischung in denselben Verhältnissen nannte Volta 1776 aria tonante, welche Bezeichnung in die meisten Sprachen (Knallluft im Deutschen) übergegangen ist *).

Daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs in gemeiner Luft oder in Sauerstoffgas Volumsverminderung stattfindet, wurde gleichfalls bald bemerkt. Scheele beschrieb dies 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer; Volta benutzte diesen Umstand 1778 behufs der Eudiometrie, und gab an, die entzündliche Luft verzehre bei dem Verbrennen ihr halbes Volum Sauerstoff.

Was aber hierbei entstehe, blieb noch unbekannt. Zwar bemerkten Macquer und de la Metherie schon 1776, daß sich an einer Porzellantasse, welche über die Flamme von Wasserstoff gehalten wurde, durchsichtige Feuchtigkeit, wie Wasser, absetzte, allein man dachte nicht daran, dieses Wasser als das eigentliche Product der Verbrennung des Wasserstoffs zu betrachten. Lavoisier sagte 1777, am Ende seiner Abhandlung über den

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

*) Zu den Angaben, welche ich im II. Theil, Seite 24, über das Knallgasgebläse machte, habe ich noch nachzutragen, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über das Sauerstoffgasgebläse (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782) sagt: Der Präsident de Saron habe ihm einen sinnreichen Gedanken mitgetheilt, Körper, welche man nicht auf Kohle legen dürfe, stark zu erhitzen. Man solle aus einer Röhre Wasserstoffgas, aus einer andern Sauerstoffgas zusammenströmen lassen, man erhalte so eine sehr weiße, helle und heiße Flamme, welche leicht Eisen schmelze, aber nicht Platin.

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt.

Pyrophor, die entzündliche Luft, welche man aus Metallen mit Schwefel- oder Salzſäure erhalte, ſcheine bei dem Verbrennen diejenige Säure zu geben, durch welche man ſie erhalten habe. Er ſuchte damals über dieſen Gegenſtand ſich genauer zu unterrichten, und ſtellte noch 1777 gemeinſchaftlich mit Bucquet Verſuche darüber an. Er hatte jetzt die Anſicht, es möge ſich bei der Verbrennung des entzündlichen Gaſes wohl ſchweflige oder Schwefelſäure bilden; Bucquet glaubte, es würde Kohlenſäure entſtehen; ſie fanden aber weder die eine noch die andere Vermuthung beſtätigt. Lavoiſier konnte indeß den Gedanken nicht aufgeben, es müſſe ſich hierbei, wie bei der Verbrennung des Phosphors, der Kohle, des Schwefels u. ſ. w., eine Säure bilden, und ſtellte deßhalb im Winter von 1781 auf 1782 neue Verſuche an, gemeinſchaftlich mit Gengembre; ſie brachten reines Waſſer, Kalkwaſſer oder Kalilöſung in den Raum, wo die Verbrennung vor ſich ging, um den geſuchten Körper aufzuſammeln, aber ohne dabei eine Säure als Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs finden zu können. Bei dieſen Verſuchen beobachteten Lavoiſier und Gengembre auch, daß Sauerſtoff in einer Atmoſphäre von Waſſerſtoff ebenſo brennt, wie Waſſerſtoff in einer Atmoſphäre von Sauerſtoff. Endlich 1783 unterſuchte Lavoiſier noch einmal, und jetzt mit Erfolg, dieſen Gegenſtand gemeinſchaftlich mit La Place, nachdem er durch den engliſchen Naturforſcher Blagden, der ſich gerade in Paris befand, benachrichtigt worden war, Cavendiſh habe entdeckt, das geſuchte Verbrennungsproduct ſei — Waſſer.

Cavendiſh's Entdeckung gingen einige andere Arbeiten engliſcher Gelehrten voraus, welche wir hier anzuführen haben. Warltire theilte 1781 brieflich an Prieſtley mit, daß er, wie der Letztere ſchon vor ihm, bemerkt habe, es bilde ſich ſtets Feuchtigkeit, wenn man Waſſerſtoffgas und atmoſphäriſche Luft in trocknen Gefäßen explodiren laſſe. Dieſen Brief publicirte Prieſtley noch 1781, und ſo wurden Cavendiſh's Verſuche veranlaßt. Prieſtley konnte ſich über die Erſcheinung keine Rechenſchaft geben, und wandte ſich an den berühmten Watt, welcher ihm zu Ende April 1783 antwortete, er glaube, man könne hiernach Waſſer als zuſammengeſetzt aus Sauerſtoff und Phlogiſton anſehen; auch wird hier ſchon darauf Bezug genommen, daß das entſtehende Waſſer ſo viel wiege, als die verſchwundenen Gaſe. Fragt man, was Watt unter Phlogiſton verſtanden haben mag, ſo kann man — gänzlich abgeſehen von der Wichtigkeit, welche dieſer Frage der Gegenſtand verleiht — nur antworten, daß 1783 — zu einer Zeit, wo

Watt.

fast alle Phlogistiker, und namentlich die englischen, die Phlogistontheorie als dadurch gerettet betrachteten, daß Kirwan (vergl. Seite 153) die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff dargethan habe — Watt unter Phlogiston höchst wahrscheinlich nur Wasserstoff verstanden hat.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Watt's Brief wurde 1784 publicirt, früher, als Cavendish's Versuche durch den Druck bekannt wurden, später, als die Lavoisier's. Doch hatte Cavendish viel früher als Watt schon entdeckt, daß Wasserstoff mit gemeiner Luft oder Sauerstoff verbrannt, Wasser giebt. Von jeder Uebereilung fern, publicirte Cavendish erst 1784 seine Versuche, obgleich er sich schon 1781 überzeugt hatte, das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs sei nur Wasser. Als Resultat seiner Versuche hebt er hervor, daß 423 Maaß Wasserstoff fast genau 1000 Maaß atmosphärische Luft, wie er sagt, phlogistisiren, d. h. zur Verbrennung nöthig haben (1000 Maaß atmosphärische Luft enthalten 210 Maaß Sauerstoffgas, welche sich mit 420 Maaß Wasserstoff verbinden; Cavendish's Bestimmung ist also überraschend genau). Er gab weiter an, wenn man Wasserstoff mit Sauerstoff in den richtigen Verhältnissen verbrenne, so verschwinde fast alles Gas, und was übrig bleibe, sei nur Verunreinigungen beizumessen. Er schloß, daß die brennbare Luft entweder dephlogistisirtes Wasser sei, oder daß Wasser aus Sauerstoff mit Phlogiston verbunden bestehe, und daß die brennbare Luft entweder Phlogiston sei, oder Wasser mit Phlogiston verbunden.

Cavendish.

Alle Versuche über die Bildung des Wassers auf diesem Wege, sagt Cavendish ausdrücklich, wurden im Sommer 1781 angestellt, und an Priestley mitgetheilt; nur fand er später noch, daß das so gebildete Wasser oft Salpetersäure enthält, und die Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigte ihn dann bis 1783. Außer allem Zweifel scheint es mir sonach, daß Cavendish die wichtigste Entdeckung hinsichtlich der Zusammensetzung des Wassers machte, nämlich die, daß Wasser das alleinige Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist; ein Resultat, welches namentlich die französischen Chemiker vergeblich gesucht hatten.

Inwiefern Cavendish's Entdeckung auf Lavoisier's und seiner Anhänger Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers influirt habe, darüber lauten die Berichte von beiden Seiten sehr verschieden. Lavoisier's erste Abhandlung darüber steht in den Pariser Memoiren für 1781, und enthält den Bericht über Versuche, deren erster am 24. Juni 1783 angestellt wurde. Lavoisier bringt die Anstellung dieses Versuches in Zu-

Lavoisier.

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt. Lavoiſier.

ſammenhang mit ſeinen früheren, vergeblichen; es habe ihm nöthig geſchienen, dieſe Verſuche genauer und im Großen anzuſtellen, dieſes ſei geſchehen durch ihn und La Place, in Gegenwart von Le Roy, Vandermonde, einiger anderer Akademiker und Blagden. Dieſer Letztere habe berichtet, Cavendiſh habe ſchon in London verſucht, brennbare Luft mit Sauerſtoff in abgeſchloſſenen Räumen zu verbrennen, und eine beträchtliche Menge Waſſer erhalten. Der Verſuch der franzöſiſchen Chemiker gab in der That Waſſer als das Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs, und obgleich ſie die Menge der verbrauchten Luftarten nicht beſtimmten, und mit der Menge des gebildeten Waſſers nicht vergleichen konnten, ſo folgerten ſie doch (was ihnen Blagden auch ſchon als eine Entdeckung Cavendiſh's mitgetheilt hatte), das Gewicht des gebildeten Waſſers ſei dem der verbrauchten Gaſe gleich. Einige Tage nachher, fährt Lavoiſier fort, hätten ſie erfahren, Monge habe ſich mit demſelben Gegenſtand beſchäftigt, und daſſelbe gefunden.

Nach dem Bericht über dieſe Verſuche, welche mit mehreren anderen noch 1783 veröffentlicht wurden, mußte es alſo natürlich ſcheinen, als ob das Experiment von Lavoiſier und La Place in Folge der früheren Verſuche, unabhängig von Cavendiſh's Entdeckung, angeſtellt worden ſei, als ob die Entdeckung ihnen nicht hätte entgehen können, wenn ihnen auch Blagden (der Erzählung nach im Augenblick der Anſtellung des Verſuchs) nichts von Cavendiſh's Unterſuchung mitgetheilt hätte; als ob endlich Monge dieſelbe Entdeckung ganz unabhängig und gleichzeitig mit ihnen gemacht hätte. Und in der That wird Cavendiſh's Entdeckung kaum in anderer Weiſe erwähnt, als der Wahrnehmung Macquer's (vergl. Seite 265), obgleich der Erſtere fand, Waſſer ſei das alleinige Verbrennungsproduct des entzündlichen Gaſes, der Letztere aber ganz beiläufig und ohne eine Folgerung zu ziehen wahrgenommen hatte, daß ſich einmal an einer Taſſe, die über eine Waſſerſtoffflamme gehalten wurde, ein Thau abſetzte.

Wirklich wurde Lavoiſier im erſten Augenblick überall als Entdecker der Bildung und Zuſammenſetzung des Waſſers genannt, und noch in unſerer Zeit hat ſeine Darſtellung dieſes Gegenſtandes Manchen verleitet, ihm dieſes Verdienſt zuzuſchreiben. Prüft man aber unparteiiſch Alles, was in dieſer Sache uns zugekommen iſt, vergleicht man die Angaben, welche widerlegt wurden, mit denen, welchen man nicht widerſprechen konnte, ſo ſtellt ſich Folgendes heraus.

Lavoiſier's und La Place's Verſuch wurde nicht im Zuſam-

menhange mit den früheren Unterſuchungen des Erſtern angeſtellt, ſondern nur in Folge von Blagden's Mittheilung, daß Cavendiſh die Bildung des Waſſers bei einem Proceß entdeckt habe, hinſichtlich deſſen Lavoiſier wiederholt vergebliche Verſuche gemacht hatte, zu ergründen, was ſich dabei bilde. Lavoiſier hatte nicht im Augenblicke der Verſuchsanſtellung von Blagden erfahren, Cavendiſh habe Waſſerbildung bemerkt, ſondern er wußte vorher, daß ſich nach Cavendiſh bei dieſem Verſuche nur Waſſer bilden ſoll, und nur auf dieſe Nachricht hin ſtellte er das Experiment an. Lavoiſier's Verſuch war alſo gänzlich abhängig und hervorgerufen von Cavendiſh's Entdeckung. — Monge's Verſuch aber wurde nicht gleichzeitig mit Lavoiſier's und La Place's Verſuch, und ſcheinbar unabhängig von dieſem und von Blagden's Mittheilung, gemacht, ſondern gleichfalls von der letztern hervorgerufen und erſt einige Monate nach dem erſtern angeſtellt.

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt. Lavoiſier.

So ſtellt ſich die Sache heraus: Cavendiſh machte die Entdeckung; er ſtellte ein Factum feſt, deſſen Statthaben er in dem Ausdrucke des phlogiſtiſchen, Lavoiſier nachher in dem des antiphlogiſtiſchen Syſtems ausſprach; der Letztere trug ſodann ſehr viel zur Beſtätigung des Factums bei. Das Factum iſt, daß der Waſſerſtoff bei dem Verbrennen Waſſer, und nur dieſes, bildet; nach dem phlogiſtiſchen Syſteme heißt dieſes: wird die Luft durch das Verbrennen des Waſſerſtoffs phlogiſtiſirt, ſo entſteht Waſſer; nach dem antiphlogiſtiſchen: vereinigt ſich Waſſerſtoff mit Sauerſtoff, ſo entſteht Waſſer. Der letztere Ausdruck iſt nur eine Ueberſetzung der Thatſache in die Sprache der Antiphlogiſtiker. In der Auffindung der Thatſache aber liegt hier die Entdeckung; die Entdeckung der Natur des Waſſers, welche man Cavendiſh noch beſtreitet, gehört ihm ebenſo unzweifelhaft zu, als die der Natur der Salpeterſäure, welche letztere man ihm allgemein zugeſteht, obgleich er auch dieſe Entdeckung in den Ausdrücken der phlogiſtiſchen Theorie mittheilte *).

*) Die Frage, welchen Antheil Watt, Cavendiſh und Lavoiſier an der Entdeckung der Natur des Waſſers haben, iſt in letzterer Zeit mehrfach unterſucht worden. Auf den Grund von Lavoiſier's Darſtellung der Sache haben ihm Viele das ganze Verdienſt zugeſchrieben; um Watt's Ruhm zu heben, haben Andere ihn als den Entdecker dieſes wichtigen Gegenſtandes hingeſtellt. Daß Cavendiſh zuerſt die Bildung des Waſſers richtig erkannte, ſcheint mir ausgemacht; Lavoiſier brauchte dieſe Entdeckung nicht noch

Beſtätigung der Zuſammenſetzung des Waſſers.

Gewiß aber hat Lavoiſier Vieles dazu beigetragen, die Zuſammenſetzung des Waſſers zu beſtätigen, und ſie namentlich auch analytiſch nachzuweiſen. Die Verſuche wurden von ihm und ſeinen Anhängern in größe-

---

einmal zu machen, ſondern nur in ſeine Sprache zu überſetzen. Lavoiſier's Benehmen ſelbſt giebt den Beweis dafür ab; er hätte ein ſolches Benehmen, das Ignoriren des Verdienſtes eines Andern, nicht einzuſchlagen brauchen und nicht eingeſchlagen, käme ihm wirklich ſo viel Verdienſt zu, als er ſich zu vindiciren ſuchte. Es macht wenig Freude, an einem ſo großen Gelehrten ein ſolches Benehmen nachweiſen zu müſſen, aber die Geſchichte hat nicht den Zweck, Lobreden zu halten, und es iſt nicht ihre geringſte und für unſere Zeit nicht ihre unnützeſte Aufgabe, zu zeigen, wie jede Aneignung fremden Verdienſtes ſich doch ſpäter offenbart und für Den, welcher ſeinen Ruhm ſo vergrößern wollte, die entgegengeſetzte Wirkung hervorbringt. — Für die Würdigung des obigen Gegenſtandes iſt in letzterer Zeit ein Actenſtück gar nicht mehr benutzt worden, welches doch von der größten Wichtigkeit iſt, ein Brief von Blagden an Crell, (wahrſcheinlich zu Ende des Jahres 1785 geſchrieben und) 1786 von dieſem in ſeinen Annalen publicirt, alſo lange vor Lavoiſier's Tode. Die Angaben hierin ſind von keinem der Betheiligten widerlegt worden. Ich theile den Brief hier vollſtändig mit. Blagden ſchreibt: »Ich kann allerdings die genaueſte Nachricht wegen des kleinen Streits über den erſten Erfinder der künſtlichen Waſſererzeugung geben, da ich das vorzüglichſte Werkzeug war, durch den die erſte Nachricht der ſchon gemachten Entdeckung an Herrn Lavoiſier kam. Der kurze Verlauf der Geſchichte war folgender. — Im Frühjahr 1783 theilte Herr Cavendiſh mir und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Geſellſchaft, ſeinen genaueſten Freunden, das Reſultat einiger Verſuche mit, mit denen er ſeit geraumer Zeit beſchäftigt geweſen war. Er zeigte uns an, daß er aus ihnen den Schluß ziehen müſſe, dephlogiſtiſirte Luft ſei nichts Anderes, als Waſſer, das ſeines Brennbaren beraubt ſei; und umgekehrt, Waſſer ſei dephlogiſtiſirte Luft, zu der Phlogiſton hinzugekommen wäre. Um dieſelbe Zeit brachte man die Nachricht nach London, daß Herr Watt zu Birmingham durch einige Beobachtungen veranlaßt worden wäre, eine ähnliche Meinung zu faſſen. Bald darauf ging ich nach Paris, und ich gab in Geſellſchaft vom Herrn Lavoiſier, und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Akademie der Wiſſenſchaften, einige Nachricht von dieſen neuen Verſuchen, und den darauf gegründeten Meinungen. Sie erwiderten, daß ſie ſchon etwas von dieſen Verſuchen gehört hätten, und vorzüglich, daß D. Prieſtley ſie wiederholt hätte. Sie zweifelten zwar gar nicht, daß ſolchergeſtalt eine anſehnliche Menge Waſſer möchte erhalten werden können, aber ſie hielten ſich überzeugt, das ſie keineswegs dem Gewichte nahe käme, das die beiden angewandten Luftarten gehabt hätten; deßhalb wäre jenes nicht anzuſehen, als das aus den zwei Luftarten gebildete oder erzeugte Waſſer, ſondern es wäre vorher in den Luftarten enthalten und damit verbunden geweſen, und würde nur während der Verbrennung abgeſetzt. Dieſe Meinung hegte ſowohl Herr Lavoiſier, als die

rem Maßſtabe angeſtellt. Ich will hier die Reſultate der franzöſiſchen Chemiker kurz zuſammenſtellen. In dem von La Place und Lavoiſier vorgenommenen Verſuche betrug die Menge des erhaltenen Waſſers 5 Drach-

Beſtätigung der Zuſammenſetzung des Waſſers.

übrigen Herren, die ſich von dieſem Gegenſtande unterhielten; doch da der Verſuch ſelbſt ihnen unter allen Geſichtspunkten ſehr merkwürdig ſchien, ſo erſuchten ſie ſämmtlich Herrn Lavoiſier, der alle die dazu nöthigen Vorrichtungen ſchon hatte, ihn ſobald als möglich etwas im Großen zu wiederholen. Dies Verlangen erfüllte er den 24. Juni 1783 (wie er im neueſten Bande der Pariſer Denkſchriften anführt). Nach Herrn Lavoiſier's eigener Erzählung ſeiner Verſuche erhellet hinlänglich, daß er damals noch nicht die Meinung gehegt hat, daß das Waſſer aus dephlogiſtiſirter und brennbarer Luft beſtände: denn er erwartete vielmehr, daß eine Art Säure aus der Verbindung entſtehen würde. — Ueberhaupt kann man auch Herrn Lavoiſier nicht überführen, irgend etwas der Wahrheit zuwider vorgebracht zu haben; ob er aber nicht einen Theil der Wahrheit verſchwiegen habe, das möchte weniger zu leugnen ſtehen. Denn er ſollte eingeſtanden haben, daß ich ihm einige Tage vorher von Herrn Cavendiſh's Verſuchen Nachricht gegeben hatte: anſtatt deſſen ſcheint der Ausdruck: »il nous apprit« die Idee erregen zu ſollen, daß ich dies nicht eher, als an dem Tage gethan hätte. Ebenſo hat Herr Lavoiſier einen ſehr weſentlichen Umſtand übergangen, daß nämlich der Verſuch dem zufolge, was ich erzählt hatte, angeſtellt ſei: er ſollte auch öffentlich angezeigt haben, nicht daß Herr Cavendiſh erhalten hätte »une quantité d'eau très sensible«, ſondern daß das Waſſer dem Gewichte der beiden Luftarten zuſammengenommen gleich ſei; ferner hätte er auch hinzufügen ſollen, daß ich ihn mit Herrn Cavendiſh's und Watt's Folgerungen bekannt gemacht hatte, daß nämlich Waſſer, und nicht eine Säure, oder irgend ein anderes Weſen, aus der Verbindung des Brennbaren in der entzündlichen Luft mit der dephlogiſtiſirten durch die Verbrennung entſtünde. Jene Folgerungen aber bahnten unmittelbar den Weg zu Herrn Lavoiſier's gegenwärtiger Theorie, die vollkommen mit der von Herrn Cavendiſh übereinkommt; nur daß ſie Herr Lavoiſier ſeiner alten, das Phlogiſton verbannenden, Hypotheſe anpaßte. Hrn. Monge's Experimente (von welchem Herr Lavoiſier ſpricht, als wenn es ungefähr um dieſelbe Zeit gemacht wäre) wurden wirklich nicht eher angeſtellt, als ziemlich lange, ich glaube wenigſtens zwei Monate ſpäter, als Herrn Lavoiſier's ſeine, und bloß wurden ſie nach den davon erhaltenen Nachrichten angeordnet. Der Verlauf dieſer ganzen Geſchichte wird Sie gewiß überzeugen, daß Herr Lavoiſier (anſtatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Verſuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzuſtellen anfingen) bewogen wurde, von Neuem dergleichen Verſuche anzuſtellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir und von unſeren engliſchen Verſuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als ſchon in England ausgemacht und erwieſen, angezeigt war.«

Beſtätigung der Zuſammenſetzung des Waſſers

men. Bei Monge's Verſuch wogen die zu verbrennenden Luftarten 3 Unzen, 6 Quentchen, 27 Gran, das gebildete Waſſer 3 Unzen, 2 Quentchen, 45 Gran; nach Abzug des unverbrannt gebliebenen Reſiduums ergab ſich ein Deficit von 1 Quentchen 26 Gran. Bald darauf machten Lavoiſier und Meusnier einen Verſuch, wo 5 Unzen, 4 Quentchen, 49 Gran trocknes Sauerſtoffgas und 5 Quentchen 58 Gran trocknes Waſſerſtoffgas angewandt wurden; übrig blieben nach der Verbrennung 6 Quentchen 24 Gran gemiſchtes Gas, verbrannt alſo waren 5 Unzen, 4 Quentchen und 11 Gran Gas und das erhaltene Waſſer wog 5 Unzen, 4 Quentchen und 41 Gran. — Hierauf ſtellten auch Fortin und Lefèvre einen Verſuch an, mit 254 Quentchen, 10 Gran Sauerſtoff und 66 Quentchen, 4 Gran Waſſerſtoff. Sie erhielten 279 Quentchen, 27 Gran Waſſer, und der unverbrannte gasförmige Rückſtand wog 30 Quentchen, 23 Gran. Endlich ſtellten Fourcroy, Seguin und Vauquelin 1790 einen Verſuch an, wo 25582 Cubikzolle Waſſerſtoff, im Gewicht von 1039,358 Gran, und 12457 Cubikzolle Sauerſtoff, im Gewicht von 6209,869 Gran, verbrannt wurden, alſo im Ganzen 12 Unzen, 4 Quentchen und 49 Gran Gas. Das erhaltene Waſſer betrug 12 Unzen, 4 Quentchen und 45 Gran.

Den analytiſchen Beweis für die Zuſammengeſetztheit des Waſſers führte Lavoiſier gleichfalls noch 1783. Sage hatte ihm eine Wahrnehmung von Haſſenfratz, Stouth und d'Hellancourt, Zöglingen der Ecole des mines, mitgetheilt, daß ſich brennbare Luft entwickle, wenn man glühendes Eiſen in Waſſer unter einer Glocke ablöſche; daraus entſprang Lavoiſier's Verſuch, Waſſerdämpfe über glühendes Eiſen zu leiten, und ſo zu zerlegen.

Ermittlung der quantitativen Zuſammenſetzung des Waſſers.

Die Zuſammenſetzung des Waſſers war weit früher in Bezug auf das Volumverhältniß der Beſtandtheile annähernd richtig erkannt, als in Bezug auf das Gewichtsverhältniß. Die größere Schwierigkeit, das ſpecifiſche Gewicht des reinen Waſſerſtoffs genau zu beſtimmen, war die Urſache davon. Auf Cavendiſh's richtige Beſtimmung, wieviel atmoſphäriſche Luft ein beſtimmtes Volum Waſſerſtoff zum Verbrennen braucht, habe ich ſchon oben (Seite 267) aufmerkſam gemacht. Lavoiſier's erſte Angabe war (1783), das Waſſer ſei dem Volum nach aus 12 Sauerſtoff auf 22,9 (richtig 24) Waſſerſtoff, dem Gewichte nach aus 86,9 Sauerſtoff auf 13,1 Waſſerſtoff (richtig 88,89 auf 11,11) zuſammengeſetzt. Aus ſeinem bald darauf gemeinſchaftlich mit Meusnier angeſtellten Verſuche folgerte er, das Waſſer

beſtehe aus 85 Gewichtstheilen Sauerſtoff auf 15 Gewichtstheile Waſſerſtoff. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790 das Volumverhältniß der Beſtandtheile zu 12457 Sauerſtoff auf 25582 (richtig 24914) Waſſerſtoff. Das Volumverhältniß dieſer beiden Beſtandtheile des Waſſers ermittelten endlich richtig Humboldt und Gay-Luſſac 1805. Das Gewichtsverhältniß beſtimmte, richtiger als ſeine Vorgänger, Theodor von Sauſſure 1807 zu 12,59 Waſſerſtoff auf 87,41 Sauerſtoff; nachher beſtimmten es Biot und Arago zu 11,72 auf 88,28, Gay-Luſſac zu 13,27 auf 86,73; Berzelius' und Dulong's Verſuche (1820) und die neueren Unterſuchungen ſtellten endlich auch dieſes Verhältniß feſt.

Ermittelung der quantitativen Zuſammenſetzung des Waſſers.

Die Zerlegung des Waſſers bei der Löſung von Eiſen, Zink und ähnlichen Metallen in Schwefel- oder Salzſäure wurde gleich nach der Entdeckung der Zuſammenſetzung jenes Körpers erkannt. Ich habe oben (Seite 263 f.) angeführt, wie man früher das ſich hier entwickelnde Waſſerſtoffgas als aus dem Metall herſtammend betrachtete; Hales im Gegentheil hob in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Wahrnehmung hervor, daß bei dem Erhitzen von Säuren, namentlich Salpeterſäure und Salzſäure, ſich nicht anhaltend Luft zu entwickeln ſcheint, ſondern das Waſſer ſpäter aus der pneumatiſchen Geräthſchaft in die Retorte, wo die Säure erhitzt wurde, eindringt, und er ſchloß, daß die Säuren Luft einſaugen, und meinte, dieſe Luft werde wahrſcheinlich bei der Auflöſung der Metalle in dieſen Säuren wieder frei; er leitete alſo das ſich hier entwickelnde Gas von der Säure ab. — Doch war ſchon lange bekannt, daß ſich Luft bei der Löſung von Eiſen in Schwefelſäure hauptſächlich dann entwickelt, wenn man Waſſer zuſetzt; Baſilius Valentinus ſchreibt ſchon dieſen Zuſatz von Waſſer ausdrücklich vor, und allen folgenden Chemikern war dieſer Umſtand gleichfalls bekannt. Sie erklärten ihn in ſehr verſchiedener Weiſe. N. Lemery meinte 1700 darüber: Afin que l'ebullition (die Gasentwicklung), les fumées et la dissolution soient plus fortes, il est nécessaire de mêler de l'eau avec l'esprit de vitriol; car si cet esprit étoit pur et qu'il n'eût point été dilayé et étendu par l'eau: ses pointes à la verité s'attacheroient à la limaille de fer, mais elles y seroient serrées et pressées l'une contre l'autre, en sorte qu'elles n'auroient point leur mouvement libre pour agir suffisamment, et il ne se feroit point de fulmination (Entwicklung und Entzündung von Gas). Anders erklärte die Nothwendigkeit eines Zuſatzes von Waſſer Cavendiſh (vgl. Theil I. Seite 232). Nach

Erklärung der Waſſerſtoffentwicklung bei Löſung von Metallen.

Erklärung der Waſſerſtoffentwicklung bei Löſung von Metallen.

der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers war La Place der Erſte, welcher auf den Gedanken kam, das Waſſer möge bei der Wirkung der Säuren auf die Metalle zerlegt werden, wenn ſich brennbare Luft dabei entwickle; dieſe Idee theilte er noch 1783 an Lavoiſier mit, in deſſen Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers (in den Pariſer Memoiren für 1781) ſie veröffentlicht wurde.

Zerlegung des Waſſers durch Elektricität.

Die Zerlegung des Waſſers durch Reibungselektricität entdeckten Deimann und Paets van Trooſtwyk 1789, die durch galvaniſche Nicholſon und Carliſle 1800.

Erklärung der Waſſerbildung bei der Verbrennung von Weingeiſt u. a.

Mit der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers hatte man nun auch ein Reagens auf den Waſſerſtoffgehalt der Körper gewonnen; Lavoiſier zeigte ſogleich 1783, im Weingeiſte müſſe Waſſerſtoff ſein, denn bei dem Verbrennen bilde er Waſſer, was nicht Abgeſchiedenes ſein könne, da man mehr Waſſer erhalte, als der angewandte Weingeiſt gewogen habe. — Dieſe Waſſerbildung bei der Verbrennung organiſcher Subſtanzen war ſchon viel früher bemerkt worden, aber unerklärt geblieben. C. J. Geoffroy hatte die Waſſerbildung aus verbrennendem Weingeiſte 1718 beſchrieben; aber viel genauer ging Boerhave 1732 auf die Unterſuchung dieſer Erſcheinung ein. Er verbrannte Weingeiſt, welcher durch langſame Deſtillation über Potaſche rectificirt worden war, unter einem großen gläſernen Helm, und erhielt viel Waſſer. An haec aqua in alcohole prius haeserit, nulla, nisi hac, arte separabilis? fragte er nun; an vis ignis comburens alcohol in aquam puram vera commutatione converterit? an aër inter ardendum hanc aquam suppeditaverit? alia dein exempla docebunt a prudentibus instituenda. Boerhave blieb bei der Thatſache ſtehen, und drückte dieſe zuletzt in einer Art aus, welche Aufmerkſamkeit verdient, da ſie von derjenigen nicht viel verſchieden iſt, in welcher ſpäter die erſte Entdeckung der Bildung des Waſſers angegeben wurde; unter pabulum ignis verſtand Boerhave ungefähr, was Stahl und ſeine Anhänger Phlogiſton nannten (vgl. Seite 117), und über das Factum der Waſſerbildung äußerte er ſich: Pabulum ignis, igne consumtum, aquam relinquit.

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

Alle dieſe Anwendungen der Erkenntniß, daß das Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſtehe, ja dieſe Anſicht über die Zuſammenſetzung des Waſſers ſelbſt, wurden keineswegs ſogleich allgemein anerkannt, ſondern ſie

erfuhren heftigen Widerspruch von 1784 an bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts. Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers wurde das letzte Hinderniß hinweggeräumt, an welches die antiphlogistische Theorie bisher noch angestoßen war (vgl. Seite 154 dieses Theils); die Anhänger des ältern Systems aber suchten dieses Hinderniß gegen die neue Lehre so lange als möglich in Kraft zu halten, und sie bestritten hartnäckig, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Versuche, welche diese Wahrheit anzeigten, wurden in der vielfältigsten Weise gedeutet; jeder Nebenumstand, jede secundäre Erscheinung wurde beachtet, um die Schlußfolgerung, welche für die Antiphlogistiker so günstig war, wankend zu machen. Am einfachsten war es, die Richtigkeit der Thatsachen, aus welchen diese Schlußfolgerung hervorging, geradezu zu leugnen; so z. B. behaupteten zwei Florentiner Aerzte, Giorgi und Cioni 1785, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, sondern eine Luft, welche aus gemeiner und dephlogistisirter (Sauerstoff) bestehe, was Klaproth 1786 widerlegte. — Einen größern momentanen Erfolg hatten die Versuche, jene Thatsachen theilweise zuzugestehen, sie nach phlogistischen Grundsätzen zu erklären, und der entgegengesetzten Erklärungsweise Einwürfe zu machen. Die hauptsächlichsten Ansichten dieser Art, welche die Phlogistiker gegen die Lehre von der Zusammensetzung des Wassers geltend zu machen suchten, bestanden in der Ausflucht, es werde bei der Verbrennung des Wasserstoffs kein Wasser erzeugt, sondern nur das in den Gasen enthaltene, an sich elementare, Wasser abgeschieden, und in der Behauptung, es bilde sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs überhaupt etwas Anderes als Wasser, es bilde sich dabei Kohlensäure oder Salpetersäure.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers und Widerlegung derselben.

Daß das bei der Verbrennung des Wasserstoffs zum Vorschein kommende Wasser nicht gebildet, sondern nur abgeschieden, kein Product, sondern ein Educt sei, behauptete namentlich Scheele 1785. Er meinte, das Sauerstoffgas bestehe aus Wasser, wenig Phlogiston und einer gewissen salinischen Materie, und das erstere sei wohl dem Gewichte nach der bei weitem vorherrschende Bestandtheil; das Wasserstoffgas aber enthalte nur Wärme und Phlogiston, denn Wasser könne es, nach seinem geringen specifischen Gewichte zu urtheilen, nicht wohl enthalten. Bei der Verbrennung beider Gasarten setze sich das Wasser aus dem Sauerstoffgas ab, während alle sonst vorhandenen Bestandtheile sich zu Licht und Wärme vereinigen.

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

In ähnlicher Weiſe, die Uebereinſtimmung zwiſchen dem Gewichte der verbrannten Gasarten und dem gebildeten Waſſer gleich wenig berückſichtigend, äußerten ſich Prieſtley und mehrere Andere, und Erſterer namentlich behauptete noch 1800 in ſeiner Schrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, das Waſſer ſcheide ſich bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs nur aus dieſem und dem Sauerſtoff aus, es ſei dieſen Gaſen nicht bloß beigemiſcht, ſondern ein wahrer Beſtandtheil derſelben; Waſſer ſcheine ihm bei der Bildung aller Arten von Gas, und namentlich des Waſſerſtoffs, als ihr nothwendigſter Beſtandtheil in ſie überzugehen, und ſein Gewicht mache wahrſcheinlich Alles aus, was ſich an den Gaſen durch Gewicht beſtimmen laſſe.

Was die Uebereinſtimmung zwiſchen den Gewichtsverhältniſſen angeht, ſo äußerte ſich Prieſtley, er habe nie ſo viel Waſſer dem Gewichte nach erhalten können, als die angewandten Mengen von Waſſerſtoff und Sauerſtoff betragen hätten. Ganz im Sinne der phlogiſtiſchen Theorie meinte er aber auch, es komme bei ſolchen Unterſuchungen überhaupt gar nicht ſowohl auf die Gewichtsverhältniſſe, als auf die Qualität der ſich bildenden Stoffe an. Wäre die Zuſammenſetzung des Waſſers ſo, wie man es behaupte, ſo müſſe ſich bei der Zerlegung des Waſſers ſtets Sauerſtoff und Waſſerſtoff bilden, bei der Verbindung dieſer beiden Gasarten aber nur Waſſer. Beides aber finde nicht Statt. Man könne aus Waſſer z. B. entzündliche Luft ohne Sauerſtoffgas erhalten, wenn man Waſſerdämpfe ſehr langſam über glühende Kohlen ſtreichen laſſe; es bilde ſich hierbei keine fixe Luft, alſo nichts, in was man nach der neuen Theorie Sauerſtoff annehmen könne, ſondern nur entzündliches Gas (Prieſtley hielt hier das ſich entwickelnde Kohlenoxydgas für Waſſerſtoff). — Bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs erhalte man immer, als das eigentliche Product der Verbrennung, Salpeterſäure.

Daß dieſes Product etwas Anderes als Waſſer ſei, hatten die Phlogiſtiker ſchon ſeit 1784 behauptet. Kirwan ſuchte in dieſem Jahre gegen Cavendiſh zu erweiſen, Kohlenſäure bilde ſich bei jeder Verbrennung, alſo auch bei der des Waſſerſtoffs. Dieſe Meinung lag nahe, da Kirwan den Waſſerſtoff als Phlogiſton betrachtete, und da zugleich von Stahl's Zeiten her angenommen war, die Kohlen, welche doch bei der Verbrennung Kohlenſäure bilden, ſeien überreich an Phlogiſton. Zwiſchen Cavendiſh und Kirwan wurden in den Philosophical Transactions für 1784 mehrere Streitſchriften über dieſen Gegenſtand gewechſelt, ohne daß jedoch der

Letztere seine Ansicht aufgab. Noch in seinem Essay on Phlogiston (1787) behauptete er, daraus, daß sich aus brennbarer Luft und Sauerstoffgas bei der Glühhitze Wasser absetze, müsse man nicht schließen, daß sich aus diesen beiden Gasarten stets nur Wasser bilde; bei einem geringern Grade der Hitze bilde sich im Gegentheile Kohlensäure. Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

Weit mehr Anhänger hatte die Ansicht, das eigentliche Resultat bei der Verbrennung von Wasserstoff sei Salpetersäure. Priestley fand 1781, als er Knallgas in kupfernen Gefäßen detoniren ließ, in den Gefäßen eine blaue Flüssigkeit, deren chemische Natur er aber nicht bestimmen konnte; er wandte sich deßhalb an Keir, welcher darin Salpetersäure und Kupfer erkannte. Von dem Vorurtheile, welches dieses Resultat in ihm erzeugte, konnte sich Priestley nachher nie mehr losſagen. Auch Cavendish erhielt bei seinen Versuchen neben Wasser stets Salpetersäure, so viel, daß in einem Versuche dreißig Gran des sauren Wassers mit Kali neutralisirt zwei Gran Salpeter gaben; aber er wies nach, daß die Salpetersäure von der Verbindung des Stickstoffs, womit die Knallluft stets verunreinigt war, mit dem Sauerstoff herrührte. Er zeigte, daß wenn man möglichst reines Sauerstoffgas mit Wasserstoff detoniren läßt, sich nur wenig Säure bildet, deren Menge aber größer wird, wenn man dem Gasgemische vor der Detonation etwas Stickstoff zusetzt. Auch die französischen Chemiker erhielten bei ihren Versuchen meist Salpetersäure, erklärten sie aber ganz mit Cavendish's Ansicht übereinstimmend. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790, daß, wenn man die Verbrennung des Wasserstoffs sehr langsam vor sich gehen läßt, keine Salpetersäure gebildet wird. Priestley behauptete indeß fortwährend, daß die Säurebildung ein wesentlicher Erfolg der Verbrennung des Wasserstoffs sei, und mehrere Chemiker traten seiner Meinung bei, so z. B. Westrumb und Keir 1789; Berthollet setzte deßhalb zu jener Zeit die Gründe auseinander, weßhalb eine solche Ansicht nicht zulässig ist. Die meisten Chemiker erkannten auch nachher an, daß sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs zunächst nur Wasser bilde; nur Priestley blieb mit Hartnäckigkeit noch 1800 dabei, Salpetersäure sei das wesentliche Erzeugniß, ohne indeß jetzt noch Anhänger zu finden.

So erschienen die hauptsächlichsten Hindernisse hinweggeräumt, welche der Anerkennung, das Wasser sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, bisher in den Weg gestellt wurden. Allein die Ansicht, das Wasser sei ein elementarer Stoff, hatte zu lange geherrscht, als daß nicht alle

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

irgend erdenkbaren Ideen aufgeſtellt worden wären, wie man dieſen Satz noch länger vertheidigen könne. Es war um 1800 nicht mehr wohl möglich, mit Rückſicht auf die Gewichtsverhältniſſe zu zweifeln, daß ſich Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff bildet, ohne in dieſen Gaſen als Beſtandtheil mit anderen wägbaren Subſtanzen verbunden enthalten zu ſein; man verſuchte jetzt, die Einfachheit des Waſſers dadurch zu retten, daß man annahm, es ſei in jenen Gaſen mit unwägbaren und ſich entgegengeſetzten Principien verbunden enthalten. Ritter verſuchte dies 1801; er goß in eine zweiſchenkliche Röhre concentrirte Schwefelſäure und dann in jeden Schenkel vorſichtig, um Vermiſchung zu verhüten, Waſſer. Dieſe beiden Quantitäten Waſſer betrachtete er als jetzt ganz getrennt; in die eine ließ er das poſitive, in die andere das negative Polende einer galvaniſchen Säule tauchen, und jenes Waſſer verwandelte ſich in Sauerſtoffgas, dieſes in Waſſerſtoffgas. Ritter ſchloß hieraus, Sauerſtoffgas ſei Waſſer mit negativer, Waſſerſtoffgas ſei Waſſer mit poſitiver Elektricität verbunden; eine Anſicht, welche bei der raſch voranſchreitenden Erkenntniß des Galvanismus ſich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufſtellung ſehen wir den letzten Verſuch, die Zuſammenſetzung des Waſſers zu leugnen.

Waſſerſtoffſuperoxyd.

Die Geſchichte des Waſſerſtoffs und ſeiner wichtigſten Verbindung, des Waſſers, wäre hiermit für unſern Zweck hinlänglich vollſtändig gegeben. Eine kurze Angabe nur über die Entdeckung des Waſſerſtoffſuperoxyds möge noch folgen. Thénard entdeckte dieſen Körper 1818. Bei der Unterſuchung, wie Säuren auf Baryumſuperoxyd einwirken, glaubte er zuerſt, es bilden ſich überoxydirte Säuren; bald jedoch erkannte er die Bildung einer neuen Verbindung aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff, deren chemiſches Verhalten er vollſtändig erforſchte.

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung.

Die verschiedenen Arten, in welchen der Kohlenstoff vorkommt, wurden als zusammengehörig erkannt, der Kohlenstoff selbst als Bestandtheil vieler Verbindungen nachgewiesen, nachdem man die Zusammensetzung einer seiner Verbindungen, der Kohlensäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieser Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenstoff überhaupt schließen lernte, so müssen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten.

Kohlensäure. Erkenntniß derselben.

Genauere Angaben über die Kohlensäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet Plinius unter die spiritus letales auch die gasförmigen Ausflüsse an solchen Orten, wo sich aus der Erde Kohlensäure entwickelt, ohne indeß an die Existenz einer besondern Luftart zu denken. Die Effervescenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entstehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenso wenig wurde der Erzeugung einer besondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geschenkt. Bei den arabischen Chemikern und bei den ersten Alchemisten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wissens Nichts vor, was für die specielle Geschichte der Kohlensäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus später viel für die Untersuchung dieses Körpers gethan wurde, finden wir zuerst bei Libavius angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Substanz in den säuerlichen Mineralwassern. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) als die Ursache des sauren Geschmacks der Säuerlinge bald die Bildung einer solchen Säure, welche durch Fäulniß entstehe, bald den Gehalt an mineralischen Säuren;

Libavius.

Erkenntniß der Kohlensäure.

die Säure der erstern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieses Spiritus aufmerksam, und scheint zu glauben, daß er als begeistendes Princip in dem Wasser enthalten sei, und nicht als ein ponderabler Bestandtheil. — So dürftig ist die Kenntniß der Kohlensäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Van Helmont.

Viel bestimmtere Erfahrungen über diesen Gegenstand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verschiedenen Luftarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), ist es namentlich das kohlensaure Gas, welches er häufig so nannte und worüber er die meisten Beobachtungen anstellte. Dieses Gas entwickelt sich nach ihm aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt sich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt sich bei der Gährung und findet sich deßhalb in Kellern; es ist die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten sich als erstickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieser Luftart, daß sie auf Thiere erstickend und auf die Flamme verlöschend wirkt.

Die chemische Kenntniß der Kohlensäure wurde in der nächsten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Versuche, deren ich schon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß sich aus gährenden Flüssigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemischen Eigenschaften desselben näher zu bestimmen. Genauere Angaben machte Fr.

Fr. Hoffmann.

Hoffmann über die Eigenschaften der in Mineralwassern vorkommenden Kohlensäure, in mehreren seiner kleinen Abhandlungen über einzelne Gesundbrunnen; diese Luftart heißt bei ihm (vgl. unten die verschiedenen Benennungen) am häufigsten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt sich aus dem Mineralwasser in Blasen, und zwar manchmal so heftig, daß sie die Gefäße, worin jenes eingeschlossen ist, zersprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

stantia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus aether in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis penitus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoffmann hält diese Luftart für eine schwache Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec suggerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae), und weiß, daß sie das Eisen in den Stahlwassern aufgelöst enthält, welches Metall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante spirituoso elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus pulvis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martialem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, ut aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Erkenntniß der Kohlensäure. Fr. Hoffmann.

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren seiner Versuche Kohlensäure, ohne diese jedoch von der gemeinen Luft zu unterscheiden. Er bemerkte, daß das Wasser der Sauerbrunnen viel mehr Luft in sich enthalte, als gewöhnliches Wasser, und glaubte, jene verdanken diesem größern Gehalt an Luft ihren eigenthümlichen Geschmack. Auch Boerhave unterschied 1732 das Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erstickenden Wirkung des erstern. Ebenso verwechselte beide der Franzose Venel (später Professor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerlinge vor der Pariser Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in den Sauerbrunnen sei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre ausgezeichneten Eigenschaften erhalten sie nach ihm nur durch ihren großen Gehalt an Luft, und diese hielt Venel für identisch mit der atmosphärischen. Nicht in der Absicht, eine besondere Art von Luft mit Wasser zu verbinden, sondern nur der bequemern Operation wegen, schlug Venel vor, Wasser in der Art mit Luft zu sättigen und künstliche Säuerlinge zu bereiten, daß man gleiche Theile Soda und Salzsäure in einem sogleich zu verschließenden Gefäße mit Wasser zusammenbringe.

Die Ansichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verschiedener Art Widerspruch; Einige behaupteten, der Geschmack der Säuerlinge komme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies sei zwar der Fall, aber diese Luft sei von der gemeinen Luft verschieden. Zu den Ersteren gehörte Demachy, welcher in seinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es sei eine falsche Hypothese, als Ursache eines Geschmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geschmack-

Erkenntniß der Kohlensäure.

los sei; niemals könne die alleinige Beimischung von Luft einen Körper sauerschmeckend machen. Gründlichere Kenntnisse über den eigentlichen Bestandtheil der Sauerbrunnen, obgleich sie nicht ursprünglich in dieser

Black.

Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlensäure (1757). Wie er dieses Gas als einen Bestandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir schon in der Geschichte der Ansichten über die Kaustícität (Seite 32 ff. dies. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß diese Luftart von der gemeinen Luft, was chemische Eigenschaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verschieden ist; daß dieselbe Luftart, welche er aus kohlensauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, sich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptsächlichste Kennzeichen dieser Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwasser niederzuschlagen (die Bildung von Kohlensäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwasser tauchte, wo ein Niederschlag entstand); von diesem Vermögen, an Alkalien sich binden zu lassen, nannte Black diese Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er sprach überdieß noch aus, daß sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt, also in einiger Hinsicht die Eigenschaften einer Säure hat.

Diese Untersuchung Black's, der Grundstein unserer Kenntnisse über die Kohlensäure, wurde nun rasch vervollständigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Ansichten über die Kaustícität theilten, doch die fixe Luft für nicht wesentlich von der atmosphärischen verschieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächst zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, ist Macbride *) hervorzuheben, dessen Experimental Essays über diesen Gegenstand 1764 erschienen. Er untersuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabilischer und thierischer Substanzen; er wies nach,

*) David Macbride, geboren 1726, starb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Französische und 1770 in das Deutsche übersetzt.

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäulniß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er die zerstörende Wirkung des Aetzkalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ätzenden Alkalien gestützt. Erkenntniß der Kohlensäure.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in großerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weßhalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst. Cavendish.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Bergman. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kieselerde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmälig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch Bergman.

Erkenntniß der Kohlensäure.

Zuleiten von vielem kohlensauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestley beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

Benennungen.

Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre heißt das kohlensaure Gas bei van Helmont manchmal auch Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es Principium spirituosum und Spiritus mineralis, seltener Spiritus sulphureus, aethereus oder elasticus. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wurden, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem Treatise on the various Kinds of Gases (1777) Calcareous Gas, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) acide crayeux, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitische Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlensäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als acide mephitique benannte. Morveau schlug vor, alle kohlensaure Salze gemeinsam Mephites zu nennnen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterscheiden. Bei anderen Schriftstellern, namentlich mehreren Deutschen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlensaure Gas als Mephitis vinosa von dem Wasserstoffgas als Mephitis inflammabilis unterschieden. Der vielfachen Verwechselungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlensäure, hervorgingen, habe ich schon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoisier in seiner Abhandlung über die Entstehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreidesäure benannt habe (in den Pariser Memoiren für 1781 publicirt, aber erst nach der Entdeckung der Bestandtheile des Wassers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen acide carbonique oder Kohlensäure vorschlug, welcher später in die antiphlogistische Nomenclatur aufgenommen wurde.

Benennungen der Kohlensäure.

Die Kohlensäure scheint man zuerst für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelsäure zu beziehen suchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausspruch, daß das Gas der Mineralwasser dem Schwefel seinen Ursprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlensäure als Spiritus sulphureus. Stahl meinte, der eigenthümliche Bestandtheil der Säuerlinge sei keine Schwefelsäure, ließ aber die Natur desselben unbestimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralsalzen zu; in seinem Specimen Becherianum (1702) sagt er: Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis. Oben schon sahen wir (Seite 281), wie später dieses Gas als von der gemeinen Luft nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Ansichten über seine Constitution wurden erst wieder seit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendish hatten sich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgesprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen suchte, daß die Kohlensäure Salzsäure sei, die durch Phlogistisirung Luftgestalt erhalten habe, und daß hierauf die sauren Eigenschaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte

Ansichten über ihre Constitution.

Constitution der Kohlensäure.

man Salzsäure in Kohlensäure umändern, wenn man die erstere durch Destillation über Sand, der mit Oel getränkt sei, phlogistisirte.

Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs sprach Lavoisier die Ansicht über die Natur der Kohlensäure aus, welche noch als richtig anerkannt ist. In seinem (um Ostern 1775 der Akademie vorgelesenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beschreibt er, wie Queckſilberoxyd für sich erhitzt Sauerstoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlensäuregas. Er bemerkt am Ende seiner Abhandlung, aus diesem Versuche gehe hervor, daß das kohlensaure Gas das Resultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmosphäre sei. Diese Behauptung wiederholte er in seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoisier und La Place gemeinschaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (sie steht in den Memoiren derselben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Bestandtheile der Kohlensäure zuerst angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle soll 3,3167 Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlensäure bilden (es ist nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenstoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten 9 Theile Sauerstoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch sei dieses nur eine ungefähre Bestimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (im Herbste 1783 der Akademie vorgelesen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beschreibt Lavoisier einen Versuch, wo er eine bestimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zusammensetzung der Kohlensäure sei 72,1 Sauerstoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer spätern Abhandlung über die Kohlensäure, welche in demselben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Versuche für das Verhältniß ihrer Bestandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenstoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerstoff; Lavoisier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigste. Dieses letztere Verhältniß legte auch Lavoisier seinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organischer Substanzen aus der gebildeten Menge Kohlensäure auf den Kohlenstoffgehalt zu schließen (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1784). Dasselbe Verhältniß wird in den ersten Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie angegeben; das Atomgewicht der Kohle = 5 gesetzt, würde das des Sauerstoffs hiernach = 6,5 sein, und dieses Verhältniß der Atomgewichte beider Substanzen

stellte Dalton in seiner ersten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 371) auf. Constitution der Kohlensäure.

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert wurde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomgewichtstabellen hervor. So interessant diese Bestimmung in der letztern Zeit geworden ist, so ist doch hier nicht auf eine Herzählung aller einzelnen Versuche, dieses Atomgewicht festzusetzen, einzugehen. Lavoisier's Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure kam überdies der jetzt als richtig erkannten bereits sehr nahe.

Was die Volumverhältnisse bei der Bildung der Kohlensäure betrifft, so war Lavoisier's Bestimmung weniger genau. Schon bei seinen Versuchen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft verliere an Umfang, wenn sie durch Entzündung des Diamants in ihr in Kohlensäure umgeändert werde; in seiner spätern Abhandlung über die Kohlensäure bestimmte er diese Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Volumtheilen Sauerstoffgas 109 Volumtheile Kohlensäure werden.

Die Ansichten der Phlogistiker über die Zusammensetzung der Kohlensäure waren denen Lavoisier's nicht ganz so entgegengesetzt, als es sonst der Fall zu sein pflegte; doch weichen auch hier ihre Ansichten unter sich bedeutend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlensäure eigentlich nur eine abgeänderte andere, schon länger bekannte, Säure sei. Sage hatte 1773 gemeint (Seite 285), sie sei phlogistisirte Salzsäure; Priestley stellte 1774 die Ansicht auf, sie sei eine Modification der Schwefel- oder Salpetersäure, je nachdem man die eine oder die andere Säure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten Deimann und Paets van Troostwyk, die Kohlensäure bestehe immer aus der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiston; in der aus Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten sie Salpetersäure nachgewiesen haben. — Viel verbreiteter war die Ansicht, die Kohlensäure bestehe aus Sauerstoff und Phlogiston; nur weigerte man sich, unter diesem Phlogiston speciell den gewöhnlichen Kohlenstoff zu verstehen. Diese Ansicht gründete sich darauf, daß bei der Phlogistisirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in ihr) der Sauerstoff verschwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, später auch Priestley und viele Andere waren der Meinung, Kohlensäure und Stickstoff seien Verbindungen von Phlogiston mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Priestley meinte Ansichten der letzten Phlogistiker.

Ansichten der letzten Phlogistiker über die Constitution der Kohlensäure.

nun, die Kohlensäure sei ein Mittelding zwischen Sauerstoff und Stickstoff; Macquer hingegen hielt den Stickstoff für das Mittelding zwischen Kohlensäure und Sauerstoff. Scheele stimmte hiermit insoweit überein, als der Stickstoff mit der Kohlensäure die Eigenschaft theile, ein Licht auszulöschen, und mit Sauerstoff die, Kalkwasser nicht zu trüben; aber während Macquer annahm, Sauerstoff enthalte kein Phlogiston, Stickstoff mehr, und Kohlensäure am meisten, glaubte Scheele, in der Kohlensäure sei kein Phlogiston, aber wohl in dem Sauerstoff. — Hauptsächlich wurde die Ansicht, Kohlensäure sei phlogistisirter Sauerstoff, durch Kirwan seit 1780 geltend gemacht: Kohlensäure bilde sich, wenn man ein Metall verkalke, d. h. seines Phlogistons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke vereinigt; ebenso sei Kohlensäure in allen Säuren enthalten; sie sei zusammengesetzt aus 14,7 Phlogiston auf 85,3 Sauerstoff. Kirwan's Ansichten, deren ausführliche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von Priestley in einigen seiner späteren Schriften, von Fontana, Volta, Watt, Westrumb und vielen Anderen; bestritten von Scheele, Cavendish, Gren und Mehreren. Alle diese widersprechenden Meinungen, deren Zahl sich leicht durch Berücksichtigung weniger ausgezeichneter Chemiker der damaligen Zeit vermehren ließe, verschwanden endlich vor der Anerkennung der wahren Zusammensetzung der Kohlensäure, wie diese schon Lavoisier angegeben hatte, und diese Anerkennung erfolgte hauptsächlich, nachdem man die Kohlensäure zerlegen, den Kohlenstoff aus ihr isolirt darstellen konnte. Dies wurde zuerst durch Smithson Tennant bewirkt, welcher 1791 die Analyse ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden kohlensauren Kalk leitete.

Kohlenstoff.

Aus der Bildung von Kohlensäure wurde nun erkannt, welche Substanzen Kohlenstoff enthalten, und was als reiner Kohlenstoff zu betrachten sei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der organischen Kohle, des Graphits und des Diamants zusammenstellen.

Organische Kohle. Zusammensetzung.

Die organische Kohle zog früher die Aufmerksamkeit der Chemiker hauptsächlich dadurch auf sich, daß sie sich für sie als ein vollkommen unauflöslicher Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenschaften des allgemeinen Auflösungsmittels, des Alkahests, wurde daher auch gerechnet, daß es selbst Kohlen auflösen solle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogistischen Theorie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man sie als den an Phlogiston

reichsten Körper betrachtete. — Bei seinen Versuchen über die Bildung der Kohlensäure (1784) bemerkte Lavoisier, daß gewöhnliche Kohle bei dem Verbrennen außer dieser Säure auch Wasser giebt; er schloß hieraus auf den Wasserstoffgehalt der organischen Kohle, welcher sich manchmal bis auf $^1/_8$ ihres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den Wasserstoff durch starkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte hingegen 1785, daß selbst Kohle, welche sehr lange bei Rothglühhitze calcinirt worden sei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff ausgebe, was Berthollet 1802 bestätigte; auch Cruikshank fand 1801, daß noch so stark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas Wasser erzeugte. So wurde der Wasserstoffgehalt der organischen Kohle erwiesen und später noch mehrfach bestätigt. — Daß die thierische Kohle gewöhnlich Stickstoff enthält, ihn aber bei starkem Glühen vollständig verliert, zeigte Buffy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die organische Kohle und den Graphit als Kohlenstoffoxyde betrachtet, und nur den Diamant als reinen Kohlenstoff. Zusammensetzung der Kohle.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn sie frischgeglüht unter Quecksilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu absorbiren. Gleichzeitig bemerkte Scheele diese Wirkung der frischgeglühten Kohle auf atmosphärische Luft. Fontana's Versuche wurden durch Priestley und Andere bestätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Absorption verschieden groß sei, je nach der verschiedenen Natur der Gasarten und der angewandten Kohle selbst. Genauere Versuche darüber machte Th. v. Saussure 1812 bekannt. Absorptionsvermögen.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf schmutzige Flüssigkeiten ausübt, entdeckte Lowitz in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung der thierischen Kohle machte Figuier 1810 aufmerksam.

Daß der Graphit im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wurde 1779 erkannt. — Unmöglich ist es, zu entscheiden, ob die Alten mit einer der Benennungen, welche bei ihnen für metallisch aussehende abfärbende Substanzen gebraucht sind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das Reißblei oder den Graphit besonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur bekannt war (auf diese Namen werde ich bei der Geschichte des Molybdäns zurückkommen). Die ersten zuverlässigen Angaben über die Bekanntschaft mit diesem Mineral leiten sich aus den Schriftstellern ab, welche unzweideutig der Bleistifte erwähnen. Zuerst thut dieses Conrad Geßner, wel- Graphit.

Graphit. cher in ſeinem Buche de rerum fossilium figuris (1565) einen ſolchen Bleiſtift abbilden ließ, und dazu bemerkt: Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti. Ausführlicher beſchreibt das Reißblei Cäſalpinus in ſeiner Schrift de metallicis (1596): Puto molybdoidem esse lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, tactu adeo lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium inficit, colore cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.

Seit jener Zeit iſt das Reißblei bekannt, allein ſeine chemiſche Natur wurde erſt viel ſpäter entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk verwandte Subſtanz, wegen der Aehnlichkeit, die es mit dieſem in der Weichheit und bei dem Anfühlen, auch hinſichtlich der Feuerbeſtändigkeit, hat; es verglich es damit ſchon der Italiener Imperato 1599, und noch Wallerius ordnete das Reißblei um 1760 dem Talke zu. Allgemein war aber auch die Anſicht verbreitet, der erſtere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen Plumbago und Reißblei, welcher letztere aus der italieniſchen Bezeichnung grafio piombino entſtanden zu ſein ſcheint, die ſchon im 16. Jahrhundert, in Imperato's Historia naturale (1599), vorkommt; ebenſo wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des Minerals hindeuten, thut dies auch das Wort Graphit (γράφω, ich ſchreibe).

Pott ſuchte 1740 zu zeigen, daß das Waſſerblei oder Plumbago kein Blei enthalte; aber ſeine Unterſuchung iſt der Art, daß ſich kaum mit Sicherheit angeben läßt, ob er Graphit oder Schwefelmolybdän (welche beiden Subſtanzen damals ſtets noch verwechſelt wurden) vor ſich gehabt hat. Die Confuſion in dieſer Beziehung dauerte fort, bis Scheele die wahre Conſtitution des Schwefelmolybdäns und des Graphits kennen lehrte. Von dem letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit Salpeter ſich faſt ganz in Kohlenſäure verwandle, und daß er, mit Arſenikſäure erhitzt, dieſe unter Entwicklung von Kohlenſäure zu arſeniger Säure mache; er ſchloß, der Graphit ſei eine Art mineraliſcher Kohle, welche viele fixe Luft (Kohlenſäure) und Phlogiſton enthalte. Das Eiſen, welches er gleichfalls in dem Graphit wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unweſentlichen Beſtandtheil deſſelben; endlich ſchloß er noch, auch in dem Gußeiſen ſei Graphit enthalten.

Diamant. Um dieſe Zeit war auch ſchon der Diamant als reiner Kohlenſtoff erkannt. — Seit den älteſten Zeiten als Koſtbarkeit geſchätzt, war der Dia-

mant zugleich auch als eins der unvergänglichsten Dinge betrachtet worden, zu welcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber seine chemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen; bis zu 1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als eine reinere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Bergman bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der Diamant vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder Edelerde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzeitig die Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ordnete ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdharzen zu. Diamant.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden, ohne daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunkel zwar sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich, wie er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein veranlaßt worden seien, wo Kunkel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen in seinem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem großen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und die Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von Toscana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695 angestellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brennglases völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nachherige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wiederholen, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine während 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten verschwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese letzteren Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Diamanten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu beschäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action d'un feu égal, violent — — sur un grand nombre de terres, de pierres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines Porzellanofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der Diamant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellantiegeln erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Diamant. vorlegte, verlangte eine Wiederholung derselben, und d'Arcet fand jetzt, daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht schließenden Hülle von Porzellanmasse sich nicht verflüchtigte. Jetzt beschäftigten sich viele Chemiker mit der Untersuchung dieser Verflüchtigung. Macquer beobachtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angestellten Experimente zuerst (1771), daß der Diamant bei seiner Verflüchtigung mit einer Flamme umgeben ist; es war dies die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt. Sie wurde bald bestätigt durch Macquer selbst in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, durch d'Arcet und Rouelle und Andere. Es zeigte sich, daß der Diamant nur bei Berührung mit Luft verschwindet und dabei verbrennt. 1773 stellte Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, wo der Diamant der Wirkung eines großen Brennglases ausgesetzt wurde. Sie constatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant sich bei der Verbrennung in einer mit Wasser oder Quecksilber abgesperrten Glocke befand, daß sich bei seiner Verbrennung Kohlensäure bildet, gerade so, als ob man Kohle zu den Versuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle zusammengestellt. Ihre Identität wurde später noch durch viele Beobachter außer Zweifel gestellt. Smithson Tennant, welcher Diamanten mittelst Salpeter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleichviel Kohlensäure geben. Die Identität wurde weiter bestätigt durch Guyton de Morveau 1799 (wo er Schmiedeisen durch Behandlung mit Diamant in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, durch Allen und Pepys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge Kohlensäure durch Verbrennung erhielten; durch H. Davy 1814, der sich zu Florenz desselben Brennglases dazu bediente, welches bei den Versuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden war. Es wurde durch diese Versuche zugleich die Unrichtigkeit der Vermuthung dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgesprochen hatten, der Diamant möge, seinem Refractionsvermögen nach zu urtheilen, mindestens $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasserstoff enthalten. Die späteren Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden hauptsächlich zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure angestellt, und sind bekannt.

Kohlenoxyd.

Frühere Wahrnehmungen deſſelben.

Lange Zeit hielt man die Kohlenſäure für das einzige Oxyd des Kohlenſtoffs, und am wenigſten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Oxydationsſtufe als brennbares Gas exiſtire. Dieſe niedrigere Oxydationsſtufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Waſſerſtoffgas verwechſelt, als man ſie zuerſt iſolirt darſtellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbeſtimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in ſeinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerkſam machte, weil dieſe Angaben nicht auf die Kenntniß einer beſondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd ſammelte zuerſt Laſſone; in ſeinen Verſuchen über Gaſe, welche in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1776 abgedruckt ſind, ſpricht er auch von der Darſtellung brennbaren Gaſes durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die ſo erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn er ſie mit gemeiner Luft gemiſcht abbrannte; ſie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In ſeiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) ſagt Lavoiſier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle ſich neben der Kohlenſäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargeſtellten brennbaren Luft verſchieden ſei; es ſei nicht ſo entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemiſcht faſt gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlenſäure. Dieſe Luftart verwechſelten aber damals faſt Alle mit dem Waſſerſtoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerkſam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch dieſe Unterſcheidung wurde vernachläſſigt; Prieſtley erwähnte 1783, daß ſich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerſchlag mit Holzkohle bereiten laſſe; Guyton de Morveau ſprach 1784 in einer Schrift über Aëroſtaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoiſier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers vor der Pariſer Akademie laſen, beſchrieben darin als die Wirkung des Waſſers auf glühende Kohlen, daß ſich das Waſſer zerlege, der Waſſerſtoff frei werde und der Sauerſtoff mit der Kohle Kohlenſäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entſteht, hielten ſie für reines Waſſerſtoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieſes Gas wurde nicht von dem Waſſerſtoff unterſchieden; beſtimmt betrachtete noch Four-

Kohlenoxyd. croy 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Eine Berichtigung dieser Verwechselung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte.

Priestley. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weßhalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausgebe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Oxyde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen geleitet ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. Adet suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und Berthollet und Fourcroy, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: the doctrine of phlogiston established etc. (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, Adet's Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlensauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitze.

Kohlenoxyd. Woodhouse.

Unter diesen Anhängern der antiphlogistischen Theorie war auch James Woodhouse, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Er stellte 1800 eine große Reihe von Versuchen über die Bildung der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag an, und zeigte, daß man dieselbe auch mit Zink-, Kupfer-, Blei-, Braunstein- und Wismuthoxyd erhalten könne. Er vertheidigte gegen Priestley, daß in diesen Oxyden Sauerstoff enthalten sei, und bewies gegen Adet, daß die Entstehung der brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Wasserstoff aus der Kohle beruhe. Er zeigte weiter, daß die entstehende brennbare Luft nicht reiner Wasserstoff sei, sondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle sei hier mit Wasserstoff verbunden, und somit seien die Versuche alle Priestley's Theorie sehr günstig und Lavoisier's Ansichten widersprechend.

Cruikshank.

Gleichzeitig mit Woodhouse beschäftigte sich in England Cruikshank mit diesem Gegenstande. Er stellte dieselben Versuche an, wie Woodhouse, erkannte aber sogleich aus dem verhältnißmäßig großen specifischen Gewichte des brennbaren Gases, daß es kein Kohlenwasserstoff sein könne. Er fand, daß dasselbe mit Sauerstoff verbrannt Kohlensäure giebt, aber zu seiner Verbrennung weniger Sauerstoff braucht, als in der entstehenden Kohlensäure enthalten ist. Er schloß hieraus, das brennbare Gas müsse selbst sauerstoffhaltig sein, und nannte es deßhalb gaseous oxyde of carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von Priestley aus kohlensaurem Baryt mit Hammerschlag erhaltene brennbare Luft dasselbe Gas ist, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlensauren Kalk mit Eisenfeile glüht. Er bestimmte noch, daß das Kohlenoxydgas bei dem Verbrennen fast ein gleiches Volum Kohlensäure giebt (20 Maaß des erstern 19 Maaß der letztern), und daß sich keine erhebliche Menge Wasser bildet; er schloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Wasserstoff enthalte. Er glaubte, daß Priestley's Einwürfe gegen das antiphlogistische System durch seine Erklärung beseitigt seien; er untersuchte noch die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, und hielt die sich entwickelnden Gase für Kohlensäure und Kohlenwasserstoff.

Auch in Frankreich wurden Versuche über diesen Gegenstand angestellt; Guyton de Morveau, mit dem Berichte über Woodhouse's Abhandlung beauftragt, veranlaßte Clément und Désormes zu einer Untersuchung. Hinsichtlich der Constitution des neuen brennbaren Gases kamen diese (1801) zu denselben Resultaten, wie Cruikshank; eine neue Bestä-

Clément und Désormes.

Kohlenoxyd. tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß sich Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erstere über glühende Kohlen leitet; sie bestimmten die Zusammensetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikshank, was bei der Einwirkung von Wasser auf glühende Kohlen vor sich geht, wo sie als Resultate des Processes Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff fanden.

Berthollet. Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zusammensetzung des Kohlenoxyds auch Wasserstoff eingehe; jede Kohle enthalte Wasserstoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entstehe, gleichfalls. Er suchte gegen Clément und Désormes, welche den Wasserstoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd specifisch leichter sei, als die Kohlensäure, obgleich in dem erstern mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden sein solle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche specifisch leichter sei, als der leichteste ihrer Bestandtheile. Dies solle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall sein; die wahre Ursache sei indeß der Wasserstoffgehalt. Die Bildung von Wasser werde bei der Verbrennung nicht sichtbar, weil dieses sich mit der Kohlensäure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in seiner Statique chymique den Wasserstoffgehalt des sogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch hydrogène oxi-carburé nannte. Seine Ansicht fand übrigens keine Zustimmung, obgleich auch Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Vrolik 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das sogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerstoff, sondern nur Kohle und Wasserstoff. Ihnen antwortete Fourcroy noch 1802, während Clément und Désormes zu derselben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, so daß man die Constitution des Kohlenoxyds als seit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

Kohlenwasserstoff. Aehnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verschiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Wasserstoff längere Zeit mit dem letztern verwechselt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Bestandtheile in den letzteren Gasen enthalten sind, herrschte lange eine große Unsicherheit in der Hinsicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff als selbstständige anzunehmen seien. Wie dieser Gegenstand aufgeklärt wurde, läßt sich ohne weitläufigeres Eingehen in die Zahlenresultate jeder

einzelnen Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste von der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten. Kohlenwasserstoff.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius erwähnt der brennbaren luftförmigen Effluvien aus verschiedenen Gegenden der Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden viele Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifriger zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Seite 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent-

Kohlenwaſſerſtoff.

zündliche Gas erfordere zu ſeiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpfluft das Doppelte, das durch Deſtillation von Oel erhaltene Gas etwa das Vierfache ſeines Volums an Sauerſtoffgas. Von dieſen Verſchiedenheiten, von der Bildung von Kohlenſäure bei der Verbrennung, und endlich von dem abweichenden ſpecifiſchen Gewichte, nahm man Anlaß, ſchweres oder kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Waſſerſtoffgas zu unterſcheiden.

Die Sumpfluft unterſuchte nun zunächſt Bertholle genauer (1785), ohne indeß zu einem beſtimmten Reſultate zu kommen, außer dem, daß dieſes Gas Kohle und Waſſerſtoff enthalte und daß ihm im natürlichen Zuſtande immer Stickgas beigemengt ſei. — Die erſte der Unterſuchungen, welche eigentlich unſere jetzigen Kenntniſſe über die Kohlenwaſſerſtoffgaſe begründeten, war die von Deimann, Paets van Trooſtwyk, Lauwerenburgh und Bondt (1795), und dieſe betraf vorzüglich das ölerzeugende Gas.

Die erſte Beobachtung darüber, daß ſich bei der Vermiſchung von Weingeiſt und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, ſcheint Becher gemacht zu haben; wenigſtens läßt ſich nur auf dieſes Gas oder auf entſtandene Aetherdämpfe beziehen, was er in der Physica subterranea (1669) ſagt: Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, utroque probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem concipiunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur. (Er ſagt nichts davon, daß ſich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, wie es ohne Zweifel der Fall war.) Dieſe Beobachtung Becher's wurde nachher für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, das Vitriolöl allein entzünde den Weingeiſt in der Art, wie ätheriſche Oele durch Schwefelſäure und Salpeterſäure entzündet werden. — Die erſte ſpätere Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeiſt und Schwefelſäure iſt eine Angabe von Ingenhouß in Prieſtley's Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy (T. I, 1779), daß der Erſtere bei einem gewiſſen Enée zu Amſterdam ein ſolches Gas aus jenen Körpern habe darſtellen ſehen. Man hielt das ſo bereitete Gas immer noch für identiſch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und zwar für eine ſehr gute Art davon, weil ſich damit eine ſo kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch Deimann und Paets van Trooſtwyk 1781; eine genauere Kenntniß dieſes Gaſes wurde durch die

Untersuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Bondt und Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Gewicht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff und Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. Sie entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nannten jenes Gas öliges Gas (gaz huileux), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant) umänderte. Noch zwei von diesem Gas verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie Aether oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren Mischungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geäußert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthollet 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil annahm und die hydrogènes carbonés von den hydrogènes oxycarbonés unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, welcher 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich entwickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas (die Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der Destillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit einem Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß an seiner Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der Destillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist oder Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm Th. v. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das ölerzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Kohlenwasserstoff.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlensäure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er die Erkenntniß, wie die Kohlensäure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Kohlenwaſſer-
ſtoff.

dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Wachſes auf ſeine Zuſammenſetzung zu ſchließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsprocente Kohlenſtoff und 13 Waſſerſtoff. Dieſe Behauptung erwies ſich als unrichtig, und die bekannten Kohlenwaſſerſtoffe blieben auf gasförmige beſchränkt. Th. v. Sauſſure zeigte ſpäter an ätheriſchen Oelen, daß flüſſige Kohlenwaſſerſtoffe exiſtiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen Zahl jetzt unterſuchter Körper von dieſer Art ein. Dieſe Unterſuchungen, ebenſo wie die von Faraday (1825) über Kohlenwaſſerſtoffe, welche ſich durch Compreſſion des Leuchtgaſes erhalten laſſen, gehören einer neuern Zeit an, als hier zu betrachten iſt.

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als solches wurde der Schwefel namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterscheidet Dioskorides bereits zwei Arten, *θεῖον ἄπυρον* und *θεῖον πεπυρωμένον*, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeschmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Ausschmelzen vorgenommen wurde, nach Pliniu's' Bericht aber scheint dieses nie mit einem Schwefelmetall, sondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu sein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Rösten derselben gewinnen kann, beschrieb zuerst Agricola in seiner Schrift de re metallica.

Die Darstellung der Schwefelmilch findet man zuerst bei Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Er schreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. Allen späteren Chemikern ist die Schwefelmilch wohlbekannt; daß sie weder oxydirter noch wasserstoffhaltender Schwefel sei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen finde

Schwefel. ich zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, jedoch ohne Angabe ihrer Darſtellung; er ſpricht davon wie von einer bekannten Sache. Die Bereitung derſelben beſchreiben Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert.

Als Löſungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Aetzlauge auch des Königswaſſers. Daß ſtarke Salpeterſäure den Schwefel auflöst, wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl oder Terpentinöl kannte Baſilius Valentinus, und nannte ſchon das ſo entſtehende Präparat Schwefelbalſam.

Hinſichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten bei den Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in dieſen erkannte. Sein Vorkommen in Pflanzen wies zuerſt Deyeux 1781 nach. — Daß der gewöhnliche Schwefel oft mit Arſenik verunreinigt iſt, entdeckte Weſtrumb 1793.

Aeltere Anſichten über die Natur des Schwefels. Was die theoretiſchen Anſichten über den Schwefel betrifft, ſo habe ich vieles hierher Bezügliche ſchon in der Geſchichte der Anſichten über die Elemente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geſchichte der Anſichten über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dieſ. Thls.) angeführt. Wir ſahen hier, wie unbeſtimmt die Begriffe über den Schwefel früher waren, wie alles Brennbare als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man Schwefel in den Metallen, Schwefelſäure in der Luft (vergl. S. 196) zu finden glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Conſtitution (wie z. B. die Kohlenſäure, vergl. Seite 285) in dubio als ſchwefliger betrachtet wurde. Ich will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen darſtellbaren Schwefel berichten.

Geber meint in ſeiner Summa perfectionis magisterii, in dem Schwefel ſei etwas Oeliges enthalten: Dicimus igitur, quod Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indurata fuerit, Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam compositionem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, quia homogeneum est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per destillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus. In derſelben undeutlichen Weiſe äußerte man ſich noch lange über die Conſtitution des Schwefels; bei mehreren ſcholaſtiſchen Schriftſtellern findet man ihn als eine metalliſche, fettige Subſtanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) Schwe-

felſäure und brennbaren Stoff als die Hauptbeſtandtheile des Schwefels anerkennt (vergl. Seite 108), meint doch in demſelben Werke, er enthalte auch eine Erde, und ſeine Anſicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweiſe der lateiniſchen Ueberſetzung jener Schrift (Philosophia chymica, 1694) ſehr an Geber's Vorſtellung, indem es dort heißt: Sulphur in aliqua primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam est combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: deinde in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. ſ. w. — Von ſolchen unbeſtimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Weſen und Schwefelſäure als die alleinigen Beſtandtheile des Schwefels wahrſcheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieſer Anſicht müſſen wir einige Angaben über die Erkenntniß der Schwefelſäure vorausſchicken.

Aeltere Anſichten über die Natur des Schwefels.

Schon Geber ſpricht, jedoch nur undeutlich, von dem spiritus, welcher ſich durch ſtarke Hitze aus dem Alaun treiben laſſe und auflöſende Kraft habe. Ebenſo unbeſtimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincentius von Beauvais (gewöhnlich Bellovacenſis genannt) hin, welcher in der Mitte des 13. Jahrhunderts ſein Speculum naturale ſchrieb, und da, wo er über die solutiva corporum ſpricht, auch ſagt: sed et alumen sparsum in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit. Zu gleicher Zeit ſpricht Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis von einem spiritus vitreoli romani, welcher nur Schwefelſäure geweſen ſein kann. In dem 15. Jahrhundert lehrt Baſilius Valentinus die Darſtellung der Schwefelſäure zuerſt ausführlich. In ſeiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« ſagt er: »Nimm ein Theil Kieſelſteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, reibe es zuſammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geiſter wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beſchlagene gläſerne Retorte, lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachſam angehen, wohl verlutirt, erſtlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, ſo werden erſtlich graue Spiritus kommen, und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, ſo halte das Feuer ſo lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herüber geſtiegen ſind; wenn das geſchehen, ſo thue das übergeſtiegene in einen Glaskolben, ſetze es wohlvermacht ins balneum Mariae, und rectificir es gar gelinde, ſo geht das Phlegma davon und bleibet ein ſchwarz-roth Vi-

Schwefelſäure. Darſtellung.

Schwefelsäure. Darstellung.

triolöhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund-Oehl wird aus dem Spießglas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es wird genommen Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach dem Gewichte, verpuff's unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder das Schwefelöhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brauch denn bei den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, daß es am besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken einen Helm braucheſt überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekommt man mehr Oehl, denn sonsten; ist an der Farbe wie ein ander Oehl aus dem gemeinen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei es arzneilich wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die Bereitung der Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, weil viele in ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu haben glaubten. So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführten Schrift, das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, sondern der Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für den Mercur der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Valentinus in seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie jene Säure bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: »Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt; distillir per gradus, so bekommst du erstlich einen weißen spiritum, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die zuerst übergehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöl. Ebenso glaubte man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem oder (unreinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dargestellt habe; die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, die Säure aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren behauptete zuerst Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist zwar seine Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von dem oleum sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpentinöl, Andere aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u. s. f., als

ob man hier immer daſſelbe Präparat erhalte. In ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun ſei derſelbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolſäure ſelbſt nennt er einen spiritum aluminosum. Er ſagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum excoquuntur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanthi (des Vitriols). Daß die aus Kupfer- oder Eiſenvitriol gewonnenen Säuren unter ſich übereinſtimmen, bewies auch Angelus Sala in ſeiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die bisher manchmal ausgeſprochene Anſicht, daß die auf die eine Art dargeſtellte Säure Kupfer-, die andere Eiſentheilchen enthalte. Schwefelſäure. Darſtellung.

Was Baſilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterſchieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als weſentlich verſchieden betrachtet worden; man unterſchied ſogar die Flüſſigkeit, welche bei der Deſtillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und faſt gar nicht ſauer iſt, als eine eigenthümliche, und nannte ſie ros vitrioli. Kunkel zuerſt zeigte in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeiſt ſich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Waſſergehalt unterſcheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargeſtellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identiſch ſei, behauptete auch Boyle in ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Baſilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eiſenvitriol zur Bereitung der Schwefelſäure vorgezogen hatte, machte N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerkſam, nur der Eiſenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol ſtets eine ſolche, welche einen erſtickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelſäure aus Eiſenvitriol beſchrieb zuerſt J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derſelben Zeit wurde bekannt, daß in England ſolche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargeſtellt werde. Cornelius Drebbel ſoll dieſe Bereitungsweiſe dort eingeführt haben, doch iſt die erſte ſichere

Schwefelsäure. Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem Elaboratory laid open, 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrication erwirkt worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenige genannt, welcher diesen Fabrikszweig gründete. Dossie spricht nur von gläsernen Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. Andererseits findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäßen im Großen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter sein müßte. 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch einen gewissen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickoxyd bei der Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst Clément und Désormes 1806.

Eigenschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Metalle aufzulösen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite 273). — Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht, stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Wilhelm Gould in Oxford Versuche an, und theilte in den Philosophical Transactions für 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das Vitriolöl der Luft ausgesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen von Kalk diesen präcipitirt, erwähnt Boyle in seinen Experiments, Notes etc. about the mechanical origin or production of divers particular qualities (1675). — Boyle konnte das Vitriolöl nicht zum Gefrieren bringen, was indeß damals schon Merret beobachtet hatte. Später veranlaßte Cavendish einen gewissen M'Nab, welcher an der Hudsonsbai sich aufhielt, Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäure anzustellen, und die Philosophical Transactions für 1786 und 1788 enthalten Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er sich je nach ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 in Boerhave's Elementis Chemiae. Zunächst beschrieb diese Erscheinung wieder Cl. J. Geoffroy 1742 in einer Abhandlung über die Verflüchtigung des Vitriolöls.

Vorkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmosphäre befinde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen Elsholz' Behauptung (1675), der Kolkothar von Vitriol gebe nach längerem Liegen an der Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm nur aus

dem Dunstkreise zutreten könne, suchte Wedel in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols niemals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erscheinen neuer Säure bei späterer Destillation nur darauf beruhe, daß der Rückstand inzwischen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückständige, aber keineswegs aus der Luft stammende, Säure überdestillire. Doch sahen wir a. a. O., daß selbst noch Stahl der irrigen Ansicht von Schwefelsäure in der Luft beipflichtete. Schwefelsäure Vorkommen.

Ueber die Entdeckung der wasserfreien Schwefelsäure werde ich weiter unten berichten; ihre Natur wurde erst später erkannt, nachdem schon die Beziehungen zwischen Schwefel und Schwefelsäure festgestellt waren. Welche theoretischen Ansichten man darüber hatte, ist jetzt zu betrachten.

Ich habe schon oben bei der Geschichte der Verbrennungstheorien (S. 106 ff.) angegeben, wie sich die Ansicht feststellte, die Schwefelsäure sei ein Bestandtheil des Schwefels, der Schwefel bestehe aus Vitriolöl und dem Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für diesen Satz bildete eine der Hauptstützen der Phlogistontheorie. Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure. Phlogistische Ansicht.

Glauber hatte bereits (wie er in seiner Schrift »von den dreien Anfängen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weisen« 1666 beschreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der so gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, deutete aber seinen Ursprung falsch, indem er ihn aus den Kohlen ableitete. Boyle stellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der Schwefelsäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentschieden, ob derselbe nicht schon in der Schwefelsäure enthalten gewesen sei. Daß sich hierbei der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston als seinen Bestandtheilen zusammensetze, lehrte zuerst Stahl (vergl. Seite 111) in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697). Auf diese künstliche Schwefelerzeugung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieses Experiment als die Grundlage der Phlogistontheorie betrachten, und es hatte für diese etwa dieselbe Wichtigkeit, wie Lavoisier's Versuche über die Verkalkung der Metalle in verschlossenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das antiphlogistische System. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. In seinem Specimen Becherianum (1702) spricht er sich darüber aus: Sulphur inflam-

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Phlogistische Ansicht.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie diese Ansicht selbst von denjenigen Chemikern aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogistontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, sahen wir schon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weise, wie Stahl, wenn auch nicht derselben Ausdrücke sich bedienend, erklärte auch St. F. Geoffroy 1704 die künstliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieser allgemein als ein schwefelsaures Salz, als schwefelsaures Phlogiston betrachtet. So steht das Phlogiston in St. F. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtschaftstabellen an der Spitze der basischen Körper, welche zu der Schwefelsäure Verwandtschaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet; wie ihn schon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit diesen Körpern zusammengestellt hatte, meinte auch Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelsäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiston), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcanthum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung Lemery's, die den Alaun zum Gegenstande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal, et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complette: ou dans une matière grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Diese Theorie war, wenngleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogistontheorie über die Constitution des Schwefels geäußert worden war, und sie erhielt sich lange, obgleich noch manchmal Versuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erscheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Ansicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweisen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Wesen auch Erde und Metall. Nach ihm sollten die drei ersteren Bestandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten sein; der metallische Bestandtheil aber sei äußerst unbeträchtlich. Seine Meinung suchte er durch eine Analyse des

Schwefels mittelſt Terpenthinöls zu beweiſen; bei der Deſtillation ſei ſaures Waſſer übergegangen, und ziemlich viel feuerbeſtändige Erde zurückgeblieben; es habe ſich außerdem noch ein harziger Körper ausgeſchieden, welcher der brennbare Beſtandtheil des Schwefels ſei. — Solche Anſichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen.

Anſichten über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

Ganz mit der phlogiſtiſchen Theorie im Einklang ließ ſich auch die Bildung des Schwefels auf naſſem Wege erklären, auf welche zuerſt von den Gebrüdern Gravenhorſt in Braunſchweig 1769 aufmerkſam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe ſollte man friſches Wermuthkraut mit einer Glauberſalzſolution übergießen, und faulen laſſen; es bilde ſich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiſton von ihm weg, ſo erklärte ſich dieſe Erſcheinung ſehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen beſtätigt wurde.

Bildung des Schwefels auf naſſem Wege.

Die Schwefelſäure ſelbſt wurde von den Phlogiſtikern als ein einfacher Körper betrachtet, und ſelbſt als die urſprüngliche Säure, welche, durch Beimiſchungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgeſtellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelſäure zum Schwefel richtig ſei. (Kirwan ſuchte ſogar das quantitative Verhältniß der Beſtandtheile des Schwefels zu beſtimmen, und nahm 1782 an, in ihm ſeien 41 Gewichtstheile Phlogiſton mit 59 Schwefelſäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß ſchon Boyle 1661 die Möglichkeit eingeſehen hatte, der Schwefel könne Beſtandtheil der Schwefelſäure ſein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieſes geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieſer in ſeinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Anſicht vertheidigt, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelſäure als Beſtandtheil, ſondern ſei im Gegentheil ein Beſtandtheil von dieſer. Schwefel vereinige ſich mit Laugenſalz ohne Aufbrauſen, und es finde keine Neutraliſation Statt, was nicht geſchehen könne, wenn in dem Schwefel eine ſo ſtarke Säure enthalten ſei. Es entſtehe vielmehr die Schwefelſäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) in der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae saepius attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuantur et insuper adeo attenuentur, ut eaedem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Antiphlogiſtiſche Anſicht über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

Antiphlogiſtiſche Anſicht über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

ad fluorem perducuntur, in liquorem acrem acidumque convertuntur, spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Dieſe Anſicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des ſcharfſinnigen Gelehrten, faſt gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelſäure uud Phlogiſton beſtehe, erhielt ſich bis 1772. In dieſem Jahre machte Lavoiſier die Entdeckung, daß der Schwefel bei ſeiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß alſo die ſich bildende Säure, abgeſehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem ſie ein Beſtandtheil ſein ſollte; er fand noch, daß dieſe Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerſtoffgaſes beſtimmte Lavoiſier die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure genauer, in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777; durch Erhitzen des Vitriolöls mit Queckſilber und Auffangen der ſich entwickelnden Gaſe zerlegte er das erſtere in ſchweflige Säure und Sauerſtoff; von dem erſtern Körper hatte er ſchon vorher nachgewieſen, daß er aus Schwefel und Sauerſtoff beſtehe.

Die qualitative Conſtitution der Schwefelſäure war ſomit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Beſtandtheile herrſchte noch Unſicherheit. Lavoiſier bezieht ſich in ſeinem Traité de chymie (1789) auf Berthollet, welcher 1782 beſtimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel ſeien in der Schwefelſäure mit 31 Sauerſtoff geſättigt, während ein anderer Verſuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unſeres Jahrhunderts hatte man ſehr irrige Anſichten über den Schwefelgehalt der waſſerfreien Schwefelſäure; nach Thénard ſollten darin 55,6, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten ſein. Das ſchon von Richter 1795 angegebene Reſultat, die waſſerfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1803 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) beſtätigt. Spätere Unterſuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerſtoff.

Spätere Unterſuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar ſei

Der Schwefel wurde in dem antiphlogiſtiſchen Syſteme von Anfang an als ein chemiſch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregten die Hypotheſen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagteſten Ausſprüche über die Zuſammenſetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Curaudau 1799 den Schwefel

für eine Verbindung von Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff hielt, und Girtanner 1800 meinte, er beſtehe aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff. Mehr Aufſehen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zuſammengeſetzt betrachtete. Aus Verſuchen, wo er Kalium mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzſäure weniger Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln ſah, als dem Waſſerſtoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entſprach — ſchloß er, in dem Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe etwas enthalten ſein, was dem Kalium die Eigenſchaft nehme, aus wäſſeriger Säure Waſſerſtoffgas zu entwickeln, und dieſes könne nur Sauerſtoff ſein, der ſich in dem Schwefel befinde. Ebenſo glaubte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung ſeiner Beſtandtheile dargeſtellt, gebe mit Salzſäure weniger Schwefelwaſſerſtoff, als dem von dem Kalium allein zu entwickelnden Waſſerſtoff entſpreche; auch hier müſſe ein Theil des Kaliums durch etwas Sauerſtoff aus dem Schwefel ſchon bei der Bildung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit dieſem vermeintlichen Nachweis des Sauerſtoffgehaltes des Schwefels ſtellte er nun noch Verſuche von Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenſtoff) zuſammen, wonach der Schwefel etwas Waſſerſtoff enthalte, und er ſchloß daraus, der Schwefel ähnele in ſeiner Zuſammenſetzung den vegetabiliſchen Subſtanzen, und er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Luſſac und Thénard widerlegten noch 1809 dieſen Irrthum, und die chemiſche Einfachheit des Schwefels wurde ſeitdem nicht mehr ernſtlich angefochten.

Spätere Unterſuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar ſei.

Später erſt, als die Natur der wäſſerigen Schwefelſäure, wurde die der waſſerfreien erkannt, ſo frühe auch dieſer Körper ſchon beobachtet worden war. Baſilius Valentinus ſpricht bereits von einem kryſtalliniſchen Salze, welches bei der Deſtillation des calcinirten Vitriols erhalten werden könne, und in Uebereinſtimmung damit, daß er die anderen Producte dieſer Deſtillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl. Seite 304), nennt er auch dieſes Salz ein philoſophiſches. Eine deutliche Beſchreibung davon finde ich aber erſt in dem Cours de chymie (1675) des an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemery's. Dieſer ſagt, wo er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue dont les deux tiers étoient pleins de vitriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller en premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

Waſſerfreie Schwefelſäure.

Wasserfreie Schwefelsäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoûtumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuison insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en était effectivement. Il me semble que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erſcheinen dieſes Salzes bei der Deſtillation von Eiſenvitriol wird nachher öfters beſchrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelſäure ein ſolches Salz erlangen kann, wurde erſt ſpäter beobachtet. Cl. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Deſtillation von Vitriolöl einen ſalzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs waſſerfreie Säure geweſen zu ſein ſcheint. Ihre Gewinnung auf dieſe Art beſchrieb J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte ſie sal volatile olei vitrioli. Bernhardt unterſchied auch dieſe Art von feſter Säure von der wäſſerigen Vitriolſäure, welche ſchon über dem Gefrierpunkte des Waſſers feſt wird, während andere Chemiker dieſe beiden Körper unter dem gemeinſchaftlichen Namen oleum glaciale verwechſelten. Daß das wahre Eisöl waſſerfreie Schwefelſäure ſei, behaupteten zwar ſchon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Beiſtimmung der anderen Chemiker. Dieſe hielten die rauchende Schwefelſäure für theilweiſe phlogiſtiſirt, ebenſo wie die rauchende Salpeterſäure dieſe Eigenſchaft einem Gehalte an phlogiſtiſirter verdanke. Der ſalzartige Körper aus der waſſerfreien Schwefelſäure wurde deßhalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogiſtiſirter Schwefelſäure (ſchwefliger Säure) gehalten, welche Anſicht von Fourcroy in den Pariſer Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meiſten Chemikern getheilt wurde (ſo z. B. von Dollfuß, welcher 1785 zuerſt bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zuſtande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Dieſe Meinung er-

hielt ſich lange, und man nahm an, die waſſerfreie Schwefelſäure abſorbire bei ihrem Zerfließen Sauerſtoff, um zu nicht rauchendem Vitriolöl zu werden. Daß dieſes nicht der Fall iſt, bewies F. C. Vogel in Baireuth 1812; obgleich alle ſeine Verſuche zeigten, daß der kryſtalliniſche Körper nur entwäſſerte Schwefelſäure ſei, nahm Vogel doch Anſtand, dieſes zu glauben, weil man jene Subſtanz aus ihrer Verbindung mit Waſſer durch bloße Concentration nicht abſcheiden könne; er hielt ſie deßhalb (Winterl's Anſichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwäſſerte, aber zugleich mit einem unwägbaren begeiſtenden Princip verbundene, Schwefelſäure. Dieſe letztere Schlußfolgerung wurde nicht angenommen, aber was Vogel's Verſuche ſonſt wahrſcheinlich machten, daß das wahre Eisöl entwäſſerte Schwefelſäure ſei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern anerkannt. — Auf die ſpätere Beſtreitung dieſes Verhältniſſes zwiſchen der ſogenannten waſſerfreien Schwefelſäure und dem ſogenannten Hydrat haben wir hier nicht näher einzugehen.

Waſſerfreie Schwefelſäure.

Viel früher, als die Schwefelſäure, war die ſchweflige Säure dargeſtellt, aber viel ſpäter wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß die Dämpfe des brennenden Schwefels ſchon zu Homer's Zeit als Räucherungsmittel bekannt waren, wurde ſchon oben (Seite 301) erwähnt. Zum Reinigen von Zeugen wurden ſie ſchon zu Plinius' Zeiten angewandt; von einer ſchlechtern Art des Schwefels ſagt dieſer: Huic generi unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem tantum mollitiemque confert. Die bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben kannte auch Paracelſus, welcher in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen ſagt: »Der rohe Sulphur hat eine Art an ſich, daß er rothe Dinge weiß macht, durch ſeinen Rauch, als die rothen Roſen« u. ſ. w. Bei Libavius finde ich zuerſt eine Vorſchrift, die Dämpfe des (ohne Zuſatz von Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In ſeiner Alchymia (1595) beſchreibt er folgende Methode: Campana vitrea lutata, vel alembicus vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommodatur paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, receptaculum admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella. In hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque datur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in summo sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

spiritus coagulatus defluit. — — Si sulphur purum est, spiritus decurrit albus; sin impurum, a flamma vitiatur et nigrescit. Potest tamen corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 Pfunden Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere den Schwefel unter einem Helm verbrennen lassen, an dessen Schnabel ein mit Weingeist gefülltes Gefäß vorgelegt ist. — Von den Dämpfen des brennenden Schwefels wußte van Helmont, daß sie die Flamme erlöschen machen, und sie werden deßhalb von ihm als spiritus sylvestris (vrgl. Theil I., Seite 122) bezeichnet. In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebrannt hat und erloschen ist, brennt ein neu angezündeter nicht, sondern erlöscht augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, cujus solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed odore suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstinguit candelae.

Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure.

Die schweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelsäure verwechselt worden; da die ohne Zusatz von Salpeter aus brennendem Schwefel gewonnene Flüssigkeit sich doch bald als mit derjenigen einerlei erwies, welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, so hielt man beide für einerlei und nannte sie auch mit demselben Namen; Basilius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite 304) und ebenso Libavius die erstere, für welche er noch außerdem die Bezeichnung spiritus sulphuris hat. — Den Unterschied zwischen der schwefligen und der Schwefelsäure bestimmte zuerst Stahl. Von der Bereitung der erstern handelt er in mehreren seiner Schriften, am gedrängtesten in dem Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon gesprochen hat, daß das Vitriolöl die stärkste aller Säuren sei, fährt er fort: E contra, quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus acidis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam aciditatem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitatem lenem, quae fremitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem acidi sub diversa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur accendatur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub aludel posito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali madefactae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum compositum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spiritum volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto sale

volatili urinoso denuo concentretur, concrescit cum hoc in tale sal volatile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero illud sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solutum libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphureum acidum in fixum (Schwefelſäure). (Das hier beſchriebene ſchwefligſaure Kali wurde nach ſeinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii, Stahl's Schwefelſalz, genannt.) In ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis (1697) theilte er ſchon die Wahrnehmung mit, daß ein mit ſchwefliger Säure geſättigtes Waſſer im Winter gefriert und geruchlos wird, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahrnehmbar iſt; in ſeiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch ſchweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas verändert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelſäure zuſetzt. — Er unterſchied alſo zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile und fixum; von der erſtern glaubte er, ſie entſtehe aus der letztern, wenn dieſe durch etwas Phlogiſton flüchtig gemacht werde; ſo entſtehe flüchtige Schwefelſäure, wenn man Vitriolſäure aus einer Retorte mit einem Riß deſtillire, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogiſtiſiren können. Nach Stahl ſteht die flüchtige Schwefelſäure zwiſchen dem Schwefel und der Schwefelſäure, ſie iſt eine Verbindung von Schwefelſäure mit wenig Phlogiſton, der Schwefel eine phlogiſtonreichere Verbindung derſelben Beſtandtheile. Deßhalb heißt die ſchweflige Säure bei den Anhängern des Stahl'ſchen Syſtems phlogiſtiſirte Vitriolſäure, und ihre Entſtehung bei dem Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege ſich dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiſton und Schwefelſäure, welche letztere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu ſchwefliger Säure zuſammentrete. Schweflige Säure.

In der Stahl'ſchen Schule wurde ſeitdem die Verſchiedenheit der flüchtigen und fixen Schwefelſäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere Chemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) von der erſtern meint: Spiritus sulphuris, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Anſicht über die Conſtitution der ſchwefligen Säure wurde von allen ſeinen Anhängern getheilt; ſo erklärte dieſe Säure namentlich Cavendiſh 1766 gleichfalls für phlogiſtiſirte Schwefelſäure (vgl. Th. I., S. 232). — Prieſtley ſtellte 1775 die ſchweflige Säure im Gaszuſtande dar. Er

Schweflige Säure. nannte diese Luftart vitriolic acid air, und constatirte ihre Entstehung aus Schwefelsäure mit verbrennlichen Körpern. Um diese Zeit erhielt die schweflige Säure bei mehreren Schriftstellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechselungen Anlaß geben kann; man nannte sie nämlich Schwefelsäure, im Gegensatz zu der eigentlichen Schwefelsäure, welche als Vitriolsäure bezeichnet wurde.

Daß die schweflige Säure das Zwischenglied zwischen Schwefel und Schwefelsäure bildet, wurde auch von den Antiphlogistikern anerkannt. Daß der Unterschied nicht in einem Phlogistongehalt der erstern, sondern in dem ungleichen Sauerstoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoisier 1777.

Unterschweflige Säure. Stahl spricht schon in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflösung des Eisens in wässeriger schwefliger Säure zu einer rothgelben Flüssigkeit, und von der Bildung von Eisenvitriol aus der letztern. Daß sich das Eisen in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Vauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf diese Art entstehen, wurde noch wesentlich durch Chaussier's Entdeckung des unterschwefligsauren Natrons (1799) angeregt, dessen Bildung dieser bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle wahrnahm. Chaussier fand noch, daß man dasselbe Salz aus schwefliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus schwefligsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff erhalten kann, und hielt es für schwefelhaltiges hydrothionsaures Natron (hydrosulfure sulfuré de soude). Vauquelin zeigte sogleich, daß es schwefelsaures Natron mit Schwefel verbunden sei, und entdeckte seine Darstellung durch Kochen des schwefligsauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterschwefligsauren Salze als sulfites sulfurés, schwefelhaltige schwefligsaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen sei mit der schwefligen Säure nicht Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff verbunden, ohne daß diese Meinung jedoch weitere Unterstützung fand. Die unterschwefligsauren Salze wurden nach Vauquelin's Ansicht betrachtet, bis Gay-Lussac 1813 die Ansicht aufstellte, sie möchten eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, als die schweflige Säure, enthalten, welche erstere er zuerst acide persulfureux, später acide hyposulfureux nannte. Diese Ansicht wurde durch Herschel 1820 bestätigt.

Die Unterſchwefelſäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunſtein mittelſt ſchwefliger Säure unterſuchen wollte, und ein Salz erhielt, deſſen Säure Baryt nicht fällte. Er vereinigte ſich mit Gay-Luſſac zu einer Unterſuchung, welche die Exiſtenz einer neuen Oxydationsſtufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieſes Körpers gehört der neueſten Zeit an. Unterſchwefelſäure.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), ſo ſollte man glauben, das Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe ſchon frühe beobachtet worden ſein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher ſich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es iſt möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: ſchweflige Dämpfe, wie ſie ſich bei Schriftſtellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwaſſerſtoff einbegriffen geweſen ſein kann. So ſagt N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darſtellung der Schwefelmilch beſchrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiselle d'argent, parceque la vapeur qui sort du soûlfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derſelben Art meinte vielleicht ſchon Libavius, wenn er in ſeiner Alchymia (1595) ſagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwaſſern Silber ſchwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieſelbe Reaction der Schwefelwaſſer und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerkſam, auch auf den Geruch, der ſich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, ſagt er in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722). Schwefelwaſſerſtoff.

Daß die luftförmige Flüſſigkeit, welche ſich bei der Zerſetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich iſt, entdeckte Meyer in Osnabrück (in ſeinen chemiſchen Verſuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); dieſe Eigenſchaft war auch H. M. Rouelle, welcher ſie in ſeinen Vorleſungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwäſſern (Journal de Médecine, 1774) verſicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft ſchon 1754 wahrgenommen

Schwefelwasserstoff. zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbirt werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefelleberluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften wie ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertatio de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallsolutionen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

bestätigt, welcher 1785 der Pariser Akademie eine Abhandlung darüber vor- Schwefelwasserstoff.
legte. Nach ihm bildet sich dieses Gas aus Schwefelleber durch Säure unter Zersetzung des Wassers, dessen Bestandtheile einen Theil des bisher mit dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatischen Gas, einen andern zu Schwefelsäure machen. Demgemäß erhielt diese Luftart, welche bisher nach Scheele als stinkende Schwefelluft, meist aber als Schwefelleber- oder hepatische Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré. Gegen die Annahme einer solchen Constitution dieses Gases sprach sich Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er behauptete, dasselbe enthalte keinen Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil, wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von Schwefel mit Alkali hielt) dargestellt sei; wohl enthalte das aus Schwefeleisen entwickelte Gas Wasserstoff, aber nur beigemengt. Das hepatische Gas sei Schwefel, welcher durch Wärmestoff in Luftform gebracht sei. Kirwan untersuchte übrigens die Niederschläge, welche dieses Gas in Metallösungen hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerst lieferte den Beweis, daß es wirklich saure Eigenschaften hat, im reinen Zustande Lackmustinctur röthet, und sich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Kirwan's Ansicht über die Constitution des Schwefelwasserstoffgases fand keine Anhänger. — In der chemischen Analyse wurde dieser Körper jetzt öfter angewandt, zunächst zur Abscheidung des Bleies, wie denn Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit gesättigte Wasser zur Weinprobe empfahlen. — Vollständiger wurde dieser Körper noch 1796 durch Berthollet untersucht, welcher seine Eigenschaften und Verbindungen genauer bestimmte, und es als eine wahre, sauerstofffreie, Säure hinstellte.

In die deutsche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwassergas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name Hydrothionsäure durch Trommsdorf 1801 eingeführt.

Die schwefelreichere Verbindung mit Wasserstoff beobachtete zuerst Wasserstoffschwefel.
Scheele. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete er, wenn man zu einer Auflösung des Schwefels in Alkali viel Säure auf einmal gieße, so entstehe weniger stinkende Luft und es bilde sich ein dünnes Oel, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele meinte, dieses Oel sei eine ähnliche Verbindung, wie die stinkende Schwefelluft, nur enthalte das erstere weniger Hitze und Phlogiston, und sei deßhalb

Wasserstoffschwefel. nicht luftförmig. Zunächst machte auf diese Verbindung wieder Berthollet (1796) aufmerksam, welcher sie als soufre hydrogèné, im Gegensatz zu dem hydrogène sulfuré, bezeichnete. Erst später wandten andere Chemiker dieser Substanz ihre Untersuchung zu.

Schwefelkohlenstoff. In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's giebt dieser auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine stinkende, durch Wasser nicht absorbirbare Luft geben, welche er für Schwefelwasserstoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiston der Kohlen erzeugt glaubte. Es läßt sich nicht wohl entscheiden, ob Scheele hier den Dampf des Schwefelkohlenstoffs wahrgenommen habe. In flüssigem Zustande erhielt diesen Körper zuerst Lampadius *) 1796 zufällig, als er Schwefelkies mit Kohlen destillirte; doch gelang es ihm nicht, denselben wieder darzustellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite 295 f.) untersuchten Clément und Déformes 1802, ob wirklich die Kohle eine hinlängliche Menge von Wasserstoff enthalte, daß man in dem Kohlenoxydgas Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil anzunehmen habe; sie studirten zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen, und erhielten den Schwefelkohlenstoff auf die Weise, wie man auch jetzt noch diese Verbindung gewöhnlich darstellt; auch seine Bildung aus Kohle und Schwefelantimon beobachteten sie. Sie hielten die entstehende Flüssigkeit

*) Wilhelm August Lampadius war 1772 zu Hehlen, einem braunschweigischen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerkunst und studirte dann daselbst Naturwissenschaften. Nach einer Reise durch Rußland wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Professor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er besonders für die wissenschaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er starb 1844. Von seinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die Chemie haben Bezug: »Kurze Darstellung der Theorien über das Feuer« (1793), »Beiträge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804), »Systematische chemische Darstellung der einfachen Naturkörper u. s. w.« (1806), »Grundriß der Elektrochemie« (1817), »Handbuch der chemischen Analyse der Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der technischen Chemie« (1815), »Experimente der technischen Chemie« (1815), »Handbuch der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801 — 1810, neue Auflage 1817 — 1818, Supplemente dazu 1818 — 1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde« (1817) »Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere kleinere Schriften.

und Hjalmar Hjalmarsson. Hjalmar hat bei dem Kampfe mit Angantyr sein Schwert verloren und bittet Odin um ein neues. Dieser gibt ihm eine Waffe, die er in einem Hügel, in welchem Arngrim und seine Söhne begraben liegen, finden werde. Hjalmar findet das Schwert und kämpft mit Angantyr, der ihn und sein Heer besiegt hatte, und tötet ihn. Er nimmt sein Schwert und kehrt zu seinem Heere zurück. Dort angekommen, sieht er, daß Hervör, die sich als Hjalmar verkleidet hatte, ihn besiegt hatte und ihn gefangen nahm. Hervör gibt sich zu erkennen und Hjalmar nimmt sie zur Frau.

Die Sage von Hervör und Hjalmar ist in der Edda in zwei Liedern, in der Hervararsaga und in der Saga von Hervör und Hjalmar erhalten. Die Lieder sind: Hervararkviða (Hervörs Erweckung) und Hervararkviða hin forna (Hervörs Erweckung, die alte). Die Hervararsaga ist in zwei Redaktionen erhalten, in einer kürzeren und in einer längeren. Die Saga von Hervör und Hjalmar ist eine Bearbeitung der Hervararsaga. Die Hervararkviða hin forna ist die älteste Quelle. Sie stammt aus dem 10. Jahrhundert. Die Hervararkviða ist jünger, sie stammt aus dem 12. Jahrhundert. Die Saga von Hervör und Hjalmar ist die jüngste Quelle. Sie stammt aus dem 13. Jahrhundert. Die Hervararkviða hin forna ist die älteste Quelle. Sie stammt aus dem 10. Jahrhundert. Die Hervararkviða ist jünger, sie stammt aus dem 12. Jahrhundert. Die Saga von Hervör und Hjalmar ist die jüngste Quelle. Sie stammt aus dem 13. Jahrhundert.

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefelmetalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Synthese hier, wie bei vielen anderen Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner Summa perfectionis magisterii sich folgendermaßen ausspricht: Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. — — Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime. Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift de rebus metallicis, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als sulphur bezeichnete, macht den Nachweis

Schwefelmetalle.

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

etwas unſicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen den Schwefelgehalt beſtimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mineral ſei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet werden darf. Doch ſcheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' Ausſage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefelmetalle bereits bekannt war. Er bezeichnete dieſe in ſeiner Schrift de rebus metallicis ziemlich allgemein als Marchasitas, dieſes Wort etwa in der Bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung Kieſe oder Glanze gebraucht wurde, begriff aber beſtimmt auch den Schwefelkies darunter. Von der Marchasita ſagt er nun: Ipsam habere sulphureitatem comperimus manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat substantia sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione similiter perpenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, non suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat. — Bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert bedeutet sulphur der Metalle oder des Antimons faſt nie den Schwefel aus den Schwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Gehalt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterſcheidet im »Triumphwagen des Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, (graues und weißes), und ſagt, das eine (Grauſpießglanzerz) enthalte viel Schwefel, das andere (Weißſpießglanzerz) nicht; daß er unter dieſem Schwefel gemeinen verſteht, geht aus einer andern Stelle derſelben Schrift hervor, wonach ſich aus jenem Erz ziehen laſſe »ein Schwefel, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, ſo daß man Büchſenpulver daraus bereiten kann«. Hinſichtlich des Schwefelantimons kannte auch Glauber den Schwefelgehalt (vgl. Theil II, Seite 302). Kunkel leugnete in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen principiis chymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz u. ſ. w. Schwefel enthalten ſei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, daß ein demſelben ganz ähnlicher Körper durch Zuſammenſchmelzen von Silber und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in Kupfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwieſen betrachtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen übereinſtimmend ſei, bewies er noch beſonders in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorium chymicum. Auch N. Lemery betrachtete es in ſeinem Cours de chymie (1675) als erwieſen, daß der rohe Spießglanz einen dem

gemeinen Schwefel mindeſtens ſehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle semimetalla sulphurea.

Erkenntniß der verſchieden großen Verwandtſchaft des Schwefels zu den Metallen.

Die verſchieden große Verwandtſchaft, mit welcher der Schwefel ſich mit den verſchiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem ſogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zuſammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch ſelten genug vor, daß ſeine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerkung, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreifet, welches durch folgende Experiment am klärlichſten zu erweiſen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Unz, mit 2 Unz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, ſo gehet das Queckſilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, ſoviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieſes Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geſchmolzen, ſo ziehet das Silber den Schwefel an ſich (doch fället etwas Silber mit in den regulum) und ſtehet in einer Schlacke oben. — Dieſe Silberſchlacke mit gleich ſchwer Blei wieder verdeckt geſchmolzen, ſo fället das Silber mit etwas Blei, und ſtehet oben auf eine ſchwefelige Bleiſchlacke. — Dieſe Bleiſchlacke mit halb ſo ſchwer Kupfer geſchmolzen, ſo fället das Blei, und ſtehet eine ſchwefelige Kupferſchlacke darüber. — Dieſe Schlacke mit halb ſo ſchwer Regulo Antimonii und auch halb ſo ſchwer Eiſen geſchmolzen, ſo fället das Kupfer in den Regulum (welcher nur deßwegen dazu geſetzt wird, weil das Kupfer für ſich gar zu ſchwer ſchmelzet) und oben ſtehet eine ſchwefelige Eiſenſchlacke. — Dieſe Eiſenſchlacke klein zerrieben und mit Scheidewaſſer das Eiſen solviret, ſo liegt der Schwefel an dem Boden. Iſt zwar ſchwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch dieſe Experiment erweiſet ſich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Anſichten über ihre Conſtitution.

Stahl ſprach auch zuerſt beſtimmt aus (was übrigens ſchon die ihm zunächſt vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben ſcheinen), daß das Metall als reguliniſches in dem Schwefelmetall enthalten iſt; ſeines Beweiſes, daß ſich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich ſchon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in ſeinen Elementis chemiae (1732) die Metalla sulphurea (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als reguliniſches Metall und verum sulphur fossile enthaltend. Prouſt bewies im Anfange dieſes Jahrhunderts noch beſonders für viele Schwefelmetalle, daß ſie keinen Sauerſtoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,

das Zinnſulphid z. B., einen Sauerſtoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in ſeiner Statique chymique, daß ſich der Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies ſei das Eiſen ſchwach oxydirt. Die Frage, ob ſich Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, gewann beſonderes Intereſſe nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo ſie in eine Discuſſion über die Conſtitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß ſich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Oxyd deſſelben wirklich chemiſch verbinden kann, entdeckte ſpäter Arfvedſon (1822). Schwefelmetalle. Anſichten über ihre Conſtitution.

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf Oxyde entſtehen, ſo ſprach Berthollet ſchon 1796 aus, daß hierbei der Waſſerſtoff des erſtern ſich oft mit dem Sauerſtoff der letztern zu Waſſer vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine ſolche Waſſerbildung jedesmal vollſtändig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne ſchwefelwaſſerſtoffſaure Metalloxyde beſtehen. In ſeiner Statique chymique (1803) giebt er jedoch an, Gay-Luſſac habe für mehrere von ihm angeführte Beiſpiele die Unrichtigkeit ſeiner Anſicht bewieſen.

Prouſt's Unterſuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) ſtellten feſt, daß die eigentlichen chemiſchen Verbindungen zwiſchen Schwefel und Metallen nur in conſtanten Gewichtsverhältniſſen ſtattfinden. Die Uebereinſtimmung, welche zwiſchen den Oxydations- und den Schwefelungsſtufen eines Metalls ſtattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (ſeit 1811) hervor.

Daß ſich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerſtoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geſchwefelten Alkalien und Erden in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerkſam, daß ſich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenſo vereinigen, wie die Oxyde dieſer Körper unter ſich zuſammentreten. Die ſo entſtehenden Schwefelſalze unterſuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Die Feuererſcheinung, unter welcher ſich der Schwefel mit Metallen vereinigt, ſcheint zuerſt van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angiebt, bei dem Röſten von Blei mit Schwefel und Queckſilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Miſchung berührt habe. Später ſpricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels ſcheide ſich mit dem volatile deſſelben ab, wenn man Schwefel mit Metal- Wahrnehmung der Feuererſcheinung bei ihrer Bildung.

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

len, namentlich mit Kupferfeile, erhitze, wo der andere Bestandtheil des Schwefels, eine Säure, sich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in seinem Laboratorium chymicum (1716 erschienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhitzen und vergleicht es mit demjenigen, welches sich bei dem Erhitzen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieser Erscheinung wohl bekannt, und suchte sich bereits zu erklären, wie diese Feuererscheinung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen kann; sie beruht nach ihm auf einer Abscheidung des Phlogistons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« sagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eisen, Zinn und Blei, daß allerdings so viel vom Schwefel mit solchen Metallen sich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergestalt destruiret werde, daß es sein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in solchen Metallen haftenden brennlichen Wesens vergesellschaftet, fahren lasse; — — und daß eigentlich das, in solcher Salzmischung innig verhaftete Wasserstäubchen, da es in solcher Losreißung wie zu einem Luftdunst wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Gestalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eisen) rothen hellen Gluth, aufblase.« Und in derselben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berühret werden, daß der Schwefel auch mit dem Quecksilber selbsten ein solches Entzünden abgebe, wovon sich ein schwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anschläget.« Nachher wurde dieses Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet: deutlich beschreibt es wieder Scheele, welcher in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) sagt: »Man siehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da solches geschiehet, die Mischung sich entzündet; es entsteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erscheinung, wenn diese Verbindung in verschlossenen Gefäßen unternommen wird.« Er beschreibt nun, wie sich bei dem Erhitzen in einer Retorte Eisen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinige. Scheele gab die Erklärung, bei dieser Vereinigung trete das Phlogiston aus dem Metalle, und vereinige sich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die ersten Antiphlogistiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff betrachteten, war es damals schwer, eine Erklärung zu geben; indem sie die Feuererschei-

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

Phosphor (von φωσφόρος, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheophosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor. Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem Laboratorium chymicum. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1774 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Entdeckung des Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergsche Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibnitz, von welchem die Miscellanea Berolinensia von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibnitz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredlen) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liquor habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Entdeckung des Phosphors.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besitzer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Krafft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: The Aërial Noctiluca etc. (1680), New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den Philosophical Transactions für 1692 veröffentlicht. — Krafft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc., 1731, aussagt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Darstellung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Aehnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Krafft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jeden lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Darstellung des Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hankwitz, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die anderen Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit 10½, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, Cl. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harne anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner Dissertatio de phosphoro liquido et solido. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

in der Verbindung mit Bleioxyd; Klaproth und Prouſt fanden ſie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Benennung des Phosphors.

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphoreſcirenden Subſtanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterſchieden. Bei Kunkel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. ſ. w. Im 18. Jahrhundert wird er meiſt nach den Entdeckern Brand'ſcher, Kunkel'ſcher, Krafft'ſcher oder Boyle'ſcher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft engliſcher, weil der meiſte von England kam; von ſeiner Herkunft wurde er meiſt als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieſer Subſtanz ausſchließlich, als bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur die anderen Körper, welche dieſe Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenſchaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits ſeine Auflöslichkeit in Oelen kannte, und daß Sage 1781 ſeine reducirende Kraft auf Metallöſungen entdeckte.

Anſichten über den Phosphor und die Phosphorſäure; Erkenntniß der letztern.

Die Anſichten über die Conſtitution des Phosphors waren ſogleich der phlogiſtiſchen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erſtern Körpers der Aufſtellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Aeußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor ſei der fetteſte (brennbarſte) Theil des Urins, welcher an eine ſehr entzündbare Erde concentrirt ſei, wurden bald verlaſſen, und man erkannte an, der Phosphor beſtehe aus Phlogiſton und der Säure, welche bei ſeiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieſer Rückſtand der Verbrennung ſaure Eigenſchaften habe, hatte ſchon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorſäure ſogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zuſammenſetzung ebenſo einfache, wie etwa die Schwefelſäure. Stahl lehrte im Gegentheil, ſie beſtehe aus Phlogiſton und Salzſäure; er ſtützte ſich darauf, daß in dem Harn viel Kochſalz enthalten ſei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derſelben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich ſei. So ſicher ſprach Stahl dieſe Anſicht aus, daß er in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzſäure auf eine paſſende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrte (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen Observationum physico-chymicarum selectiorum L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen Elementis Chemiae (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hanckwitz in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Hellot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: par cette décomposition, on reconnaît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deßhalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogistisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

brennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt, als dieser, und daß diese Gewichtszunahme von Luftabsorption herrührt, und er bewies dieses noch vollständiger in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorsäure publicirte er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorsäure als aus Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt, und untersuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorsäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure darstellen, nachdem schon Scheele in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieser Entstehungsweise der Phosphorsäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemisches Element anerkannt; die wenigen Hypothesen, welche über seine Mischung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Wasserstoff, mit einer kleinen Beimischung von Sauerstoff, bestehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerstoff in seiner Mischung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu besprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgestellt und ebenso widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypothese in Betreff der Zusammensetzung des Schwefels angegeben wurde.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Hinsichtlich der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derselben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorsauren Salze auf Silberlösung scheint zuerst Marggraf untersucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe silberhaltige Farbe machen, indem man salpetersaures Silber mit schmelzbarem Urinsalz (phosphorsaurem Natronammoniak) niederschlage. Daß geglühetes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterschied die in diesem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen. Daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Lussac 1829. Die übrigen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure sind zu neu, als daß sie hier angeführt zu werden brauchen; das nur ist noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verschiedenheit in der Reaction auf Eiweißlösung entdeckten, welche frisch geglühete und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen.

Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als acidum phosphori per deflagrationem und acidum phosphori per deliquium, von 1787 an als acide phosphorique und acide phosphoreux unterschieden. Fourcroy und Vauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen acide phosphoreux auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er acide phosphatique, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasserstoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vicedirector er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als associé libre auf; er starb 1842.

entdeckte, sie in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über das Schwefelwasserstoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von Wärmestoff Luftgestalt angenommen habe, betrachtete. — Das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhielt zuerst B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langsame Verbrennung des Phosphors dargestellt worden war. Das so bereitete Gas explodirte bei Mischung mit Sauerstoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch diese Luft bereits als Phosphorwasserstoff angeführt, später wurde sie aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher sie 1812 ebenso wie Pelletier darstellte und ihre Zusammensetzung untersuchte, wird deßhalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt. Phosphorwasserstoffgas.

Bei der Berichterstattung über die Phosphorsäure habe ich oben nur die Angaben über die reine Säure zusammengestellt; hier ist noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenasche mit Vitriolöl dargestellt wird und zu einem luftbeständigen Glase geschmolzen werden kann. Diese unreine Phosphorsäure war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigstens kann folgende Stelle aus Becher's Physica subterranea (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde sagt er hier: Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chinesisches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animali mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabilischen und mineralischen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est, Phosphorglas.

Phosphorglas. in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgeschiedenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Prouſt zeigte 1781, daß diesem Glase immer noch phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphors. Natronammoniak u. phosphors. Natron. An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt, weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen krystallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in seiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zusätzen zum Probiren der Erze auf trocknem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe-

ratur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Proust 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmus als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmus entgegengesetzt wurde. Phosphors. Natronammoniak u. phosphors. Natron.

Das nach dem Auskrystallisiren des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst Hellot 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach Marggraf, als zweites schmelzbares Harnsalz). Pott hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte Proust 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte Bergman als Perlsäure; Klaproth und Scheele zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer Pearson 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst Marggraf (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte B. Pelletier (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst Smithson Tennant 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure, Phosphormetalle.

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlensauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen. Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (σελήνη, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Oxydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.

Boron und Verbindungen desselben.

Es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits mit dem Borax bekannt waren; was sie als Chrysocolla benannten, war sicher kein Borax, wie Einige seit Agricola darauf hin annahmen, daß jene Substanz zum Löthen angewandt wurde, sondern die Chrysocolla der Alten war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorsaures Salz aus dem Urin. — Das Wort Borax findet sich zuerst in den lateinischen Uebersetzungen der Geber'schen Schriften; es soll von dem arabischen Worte borak, weiß, abstammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach geschrieben. Ob dieser Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt so benannte Substanz bezeichnete, ist schwer zu entscheiden; Geber setzt seinen Borax oft zu schmelzenden Substanzen und betrachtet ihn als ebenso wirkend, wie Glas; ich kenne keine Stelle in seinen Schriften, welche deutlich über die Natur der gemeinten Substanz entscheiden ließe. Hinsichtlich der Zubereitung derselben sagt er in seinem Buch de investigatione magisterii nur: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent praeparatione. Bei anderen arabischen Schriftstellern, Avicenna z. B., bedeutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für ein unreines mineralisches Laugensalz gehalten. Borax.

So unklar ist die Geschichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei den abendländischen Chemikern wird lange nichts Bestimmtes über ihn gemeldet. Ich kann mich nicht entsinnen, etwas Deutliches über ihn bei den Alchemisten des 13. und 14. Jahrhunderts gelesen zu haben; bei Raymund Lull und bei Roger Baco findet sich manchmal der Name, aber ohne weitere Angabe der Eigenschaften (so werden bei dem Ersteren in dem theoretischen Theil seines Testaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Ma'a, also a house (pronounced, not as Samoan *fale*, as house *pule*, a house of authority, or *fale-afi*, a house of fire, i.e., a house with a fireplace, or *fale-tele*, a large house), where the chiefs meet to discuss matters of importance. Here also the Tongan Kava Ceremony is performed, and the Tongan dances are practised. Besides the Tongan dances, the Samoan dances are also performed in the Ma'a, and the Samoan Kava Ceremony is performed in the Ma'a. The Ma'a is also used as a guest-house for visiting chiefs. Besides the Ma'a, there is a Fale-Afi (House of Fire), where a fire is kept burning all night, and where the chiefs sleep at night. Besides the Fale-Afi, there is a Fale-Tele (Large House), where the chiefs sleep at night when the ceremonies of entertainment connected with the Ma'a are not being carried on. Besides the Fale-Tele, there is a Fale-Tamaha (House of Maidens), where the unmarried girls sleep at night. Besides the Fale-Tamaha, there is a Fale-Pola (House of Bedding), where the bedding and the blankets used by the chiefs are stored. Besides the Fale-Pola, there is a Fale-Koloa (House of Treasure), where the valuables of the chiefs are stored. Besides the Fale-Koloa, there is a Fale-Tau (House of War), where the weapons of the chiefs are stored. Besides the Fale-Tau, there is a Fale-Kai (House of Food), where the food of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kai, there is a Fale-Ahi (House of Fuel), where the fuel of the chiefs is stored. Besides the Fale-Ahi, there is a Fale-Ulumoa (House of Long Pillows), where the long pillows of the chiefs are stored. Besides the Fale-Ulumoa, there is a Fale-Ulumatala (House of Short Pillows), where the short pillows of the chiefs are stored. Besides the Fale-Ulumatala, there is a Fale-Ipu (House of Cups), where the cups of the chiefs are stored. Besides the Fale-Ipu, there is a Fale-Kava (House of Kava), where the kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava, there is a Fale-Kava-Kava (House of Kava-Kava), where the kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Tau (House of Kava-Tau), where the kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Ulumoa (House of Kava-Ulumoa), where the kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Ulumatala (House of Kava-Ulumatala), where the kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Ipu (House of Kava-Ipu), where the kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ipu of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-tau of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Tau, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumoa of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumoa, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala), where the kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-kava-ulumatala of the chiefs is stored. Besides the Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ulumatala, there is a Fale-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Ipu (House of Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava-Kava

tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calce testarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensem. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigido in tessellas sinunt. Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Markte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift El arte de los metales etc. (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und Cl. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Cnoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause. Ansichten über seine Constitution.

Borax. Was seine Bestandtheile seien, wußte man nicht. Becher meinte in seiner Ansichten über seine Constitution. Physica subterranea (1669), Borax werde gebildet, wenn die Universalsäure (vergl. Seite 13) mit einer schmelzbaren Erde zusammentreffe. Aus seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien schloß N. Lemery 1703, er müsse ein sel salé sein. Den mineralischen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne sich über die Constitution desselben klar zu werden; ebenso Boerhave 1732. L. Lemery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugensalz, weil seine Auflösung die Metallsolutionen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugensalzen unterscheide sich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrause. Dieser Meinung war auch Cl. J. Geoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erst 1747, nachdem Boraxsäure und Natron schon längere Zeit in dem Borax nachgewiesen waren, stellte man richtigere Ansichten über seine Constitution auf.

Boraxsäure. Die Darstellung der Boraxsäure wurde zum ersten Male in bestimmter Weise durch Homberg beschrieben. Schon Becher spricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu seiner Physica subterranea von einem flüchtigen Salze, welches sich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerflossenem Kali oder Borax darstellen lasse, aber so kurz und unbestimmt, daß man die Entdeckung der Boraxsäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariser Memoiren für 1702 einen Aufsatz mit, wo er über das Salz als chemisches Princip im Allgemeinen, sehr unklar, handelt; hier beschreibt er nun auch einen Versuch, welcher als Beispiel einer Verflüchtigung fixer Laugensalze dienen soll, und schreibt vor, Vitriollösung mit Borax stark zu erhitzen; es sublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Wasserdämpfen sublimirende Boraxsäure als aus dem Vitriol entstehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativsalz, bezeichnet. Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. Lemery in den Pariser Memoiren (1728) zeigten, daß dieser Körper aus dem Borax auch mittelst anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; Lemery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Bestandtheil des Borax, sondern meinte, in dem Sedativsalze sei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxsäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge sie durch Krystalli-

ſation darzuſtellen, lehrte Cl. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelſäure ſtellte er außerdem aus dem Borax Glauberſalz dar (daß dieſes ſo bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in ſeiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Meuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Anſichten über die Conſtitution des Borax ſind ſehr unklar; bald ſcheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativſalz als aus Borax und der angewandten Mineralſäure zuſammengeſetzt, das erhaltene Glauberſalz aber als im Borax präexiſtirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralſäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein ſublimirbares und ein fixes, und aus der Glauberſalzbildung folge, daß der Borax dieſelbe Erde (Baſis), wie das Kochſalz, enthalten müſſe. Er entdeckte auch, daß das Sedativſalz dem brennenden Weingeiſt eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Anſicht über das Sedativſalz, wie ſie von L. Lemery ausgeſprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax ſchrieb. Borarſäure.

Richtigere Reſultate über die Conſtitution des Borax erhielt endlich Baron *), welcher zwei Abhandlungen über dieſen Gegenſtand 1747 und 1748 der Pariſer Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativſalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu ſeiner Bereitung genommen ſei, ſchloß er, daß in die Zuſammenſetzung deſſelben nichts von der angewandten Säure eingehe, ſondern daß das Sedativſalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, ſei. Er lehrte den Borax durch Verbindung ſeiner Beſtandtheile darſtellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativſalz an ſich nicht flüchtig ſei, ſondern nur durch die Beihülfe von Waſſerdämpfen ſublimire. Das Sedativſalz ſelbſt betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Subſtanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochſalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, dieſe Eigenſchaft deute auf einen Gehalt des Sedativſalzes an Vitriolſäure hin, und in dieſer Beziehung ſtellte Bourdelin 1753 Verſuche an, ohne jedoch zu einem Reſultate über die Zuſammenſetzung des Sedativſalzes zu kommen.

*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete ſich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erſtern Wiſſenſchaft. 1752 trat er der Akademie der Wiſſenſchaften zu; ſeine Unterſuchungen ſind nicht zahlreich. Er ſtarb 1768; an ſeine Stelle rückte Lavoiſier in die Akademie ein.

Borarsäure. Gegen Baron's Ansicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtigen Meinung bei, das Sedativsalz sei in dem Borax nicht fertig gebildet enthalten. Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als wesentliche Bestandtheile auch Kupfer, Arsenik und eine verglasbare Erde. Ihn bestritt Baumé; aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zusammensetzung des Borax aus Sedativsalz und Natron anerkannte, so blieben doch immer noch viele Zweifel über die Natur des erstern. Daß dieses stets sauer sei, hatte Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm sei Salzsäure enthalten. Andere glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolsäure in ihm, Sage meinte, es enthalte Phosphorsäure, und so wurden noch viele unbewiesene und verschiedene Hypothesen aufgestellt.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogistische System wurde dieser Unsicherheit insofern gesteuert, als man das Sedativsalz jetzt, unter dem Namen der Borarsäure, als Säure anerkannte, in welcher der Analogie nach Sauerstoff enthalten sei, mit einem noch unbekannten Körper verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenstoff nachweisen zu können, Boron. ohne daß man jedoch an dieses Resultat glaubte. Gay-Lussac und Thénard zerlegten zuerst (1808) die Borarsäure und stellten ihr Radical, das Boron, dar; fast zu gleicher Zeit machte H. Davy dieselbe Entdeckung. Der Sauerstoffgehalt der Borarsäure, welcher bis dahin sehr verschieden bestimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius festgestellt.

Die Borarsäure entdeckte in dem Lagone di Monte rotondo in Toscana (1777) H. F. Höfer, Director der Hofapotheke in Florenz. — Im Mineralreiche fand die Borarsäure zuerst Westrumb (1788) bei der Untersuchung des von Lasius kurz vorher (1787) aufgefundenen sogenannten cubischen Quarzes (Boracits).

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor. Kochſalz.

Das Kochſalz iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt, doch findet ſich eine genauere Beſchreibung erſt bei den Griechen und den Römern zur Zeit des Anfangs unſerer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des Steinſalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Unterſuchung mitgetheilt, ob das sal ammoniacum der Alten unſer Salmiak war (Seite 237). Das aus dem Meerwaſſer durch freiwillige Verdunſtung ſich abſetzende Salz wird von Dioskorides als ἅλὸς ἄχνη, Salzſchaum, unterſchieden. Beachtet war ſchon zu jener Zeit, daß das Zerkniſtern im Feuer, welches das gewöhnliche Kochſalz zeigt, nicht bei jedem Salze ſtattfindet, daß einiges Salz, welches im Feuer nicht verkniſtert, bei ſeiner Auflöſung in Waſſer kleine Exploſionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht hervorgeht, ob die Alten dieſe Kennzeichen bereits zur Unterſcheidung des durch Sieden erhaltenen und des natürlich in Maſſen vorkommenden Kochſalzes anwandten (in igne nec crepitat nec exsilit Tragasaeus [sal, aus Tragaſa in Albanien], neque Acanthius [von Akanthus in Macedonien] ab oppido appellatus; nec ullius spuma, aut ramentum, aut tenuis. Agrigentinus [aus Sicilien], ignium patiens, ex aqua exsilit, drückt ſich Plinius aus). — Ueber die Gewinnung des Kochſalzes bei den Alten iſt hier nicht weitläufiger zu handeln, da dieſes mehr der Geſchichte der Technologie zukommt.

Das Kochſalz zum chemiſchen Gebrauche zu reinigen, verſuchte zuerſt Geber im 8. Jahrhundert. Sein liber investigationis magisterii enthält die Vorſchrift: Sal commune comburatur; combustum in aqua communi vel aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, distillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo plumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem et noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.

Kochsalz. Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden kryſtalliſiren kann, entdeckte Lowitz *) 1793.

Was die Erkenntniß der Conſtitution des Kochſalzes anbetrifft, ſo verweiſe ich hier auf die Geſchichte der Salze im Allgemeinen, welche ſich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anſchließt, und die ich zu Anfange dieſes Theils gegeben habe (vrgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenſo ſchon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Baſis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher beſprechen; hier iſt zunächſt zu unterſuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darſtellen lernte.

Salzſäure. In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß ſchon die Alten die Cämentation des ſilberhaltigen Goldes durch Erhitzen deſſelben mit Kochſalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Miſchung durch die Entwicklung von Salzſäure wirkt. — Die arabiſchen Alchemiſten kannten bereits die Salzſäure in ihrer Miſchung mit Salpeterſäure, das Königswaſſer, wie weiter unten ausführlicher zu belegen iſt, aber der reineren wäſſrigen Salzſäure wird zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeiſt nennt, bedeutet zwar nicht immer dieſe Säure, ſondern manchmal wird darunter das hypothetiſche Element Salz im reineren Zuſtande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, iſt unzweifelhaft Salzſäure. Er verſpricht mehrmals, die Bereitung dieſes Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweiſung bei ihm finden könnte; am deutlichſten iſt eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er ſagt: »Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und diſtillir per latus ein Waſſer davon«, aber dieſes Waſſer heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, ſondern aqua caustica. — Bei Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verſchiedenen Anweiſungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Subſtanzen, als die Salzſäure, begriffen zu haben ſcheint) auch ſchon der Austreibung mittelſt Thon gedacht; in ſeiner Alchymia (1595) ſagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

Bereitung.

*) Tobias Lowitz, ruſſiſcher Hofrath, Oberapotheker und Profeſſor der Chemie zu Petersburg, ſtarb 1804.

men igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris accrevit, abstrahunt, lateres destillant. Salzsäure. Bereitung.

Basilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflösende Kraft der so erhaltenen Flüssigkeit gut gekannt, der Letztere hatte sie deßhalb auch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definirte, gerechnet. Die Salzsäure scheint indeß doch weniger dargestellt worden zu sein, als die anderen damals bekannten Mineralsäuren; wenigstens behauptet Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), sie sei am theuersten unter allen Säuren, und am schwersten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etliche haben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrucknet und per retortam zu einem spiritu getrieben; Etliche haben das Salz mit bolo, Etliche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermischet, und also distilliret«. Er lehrte die Salzsäure aus Kochsalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, versicherte aber auch, er könne den Salzgeist ohne diese Zusätze machen, ohne daß er indeß sich deutlich über diese neue Methode ausspricht. Sie hat in der Destillation des Salzes mit Vitriolöl bestanden, da die auf diese Art gewonnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und namentlich Boerhave (1732) ganz bestimmt von dieser Darstellungsweise sagt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae imprimis debetur unice. — Am stärksten aber erhielt Glauber die Salzsäure, indem er wässeriges Chlorzink mit Sand mischte und stark erhitzte.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Säure hebt Glauber, neben vielen Uebertreibungen *), hervor, daß sie alle Metalle, mit Ausnahme des Silbers, lösen könne (das Gold, wie er später bemerkt, nur verkalkt); daß auch Blei darin unlöslich sei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwischen salzsäure- und silberhaltigen Lösungen machte Boyle aufmerksam. Eigenschaften.

Die Namen Salzsäure oder Salzgeist übertrugen sich in alle Spra- Benennung.

*) Das Interesse für eine Substanz, welche er zuerst in größerer Menge bereiten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche ist sein« (des Salzgeistes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speisen damit können zugericht und bereitet werden, viel besser und wohlgeschmackter, als mit Essig und anderen Säurigkeiten. Und dienet insonderheit dieser Spiritus in solchen Ländern, da kein guter Weinessig zu bekommen ist. Auch kann man solchen anstatt eines agrestis oder unzeitigen Traubensaftes gebrauchen, wie auch

Salzsäure. chen; aus der Bezeichnung Meersalzsäure machten die Franzosen zuletzt die acide marin. In der antiphlogistischen Nomenclatur wurde 1787 der Name acide muriatique eingeführt, von dem lateinischen muria, Salz oder Salzlake (nach Plinius eine unreinere Art von Kochsalz, wie sie in Spanien bereitet wurde). Der Ursprung der anderen für die Salzsäure gebräuchlichen Namen wird sich aus der unten folgenden Geschichte der Ansichten über ihre Constitution ergeben.

Salzsaures Gas. Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzsäure stets Wasser zugegen sein müsse, damit man sie flüssig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, mit starker Schwefelsäure heftig schäumen und rauchen. Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Vitriolöl in seinem (mit Wasser gesperrten) pneumatischen Apparat im Anfang Luft (atmosphärische aus dem Apparat) entwickelt, späterhin aber um so mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Wasser verschluckt worden sei. Cavendish erhielt bei seinen Versuchen über Wasserstoff (1766), als er Kupfer in starker Salzsäure unter Anwendung von Hitze lösen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Wasser sogleich verschwand, die er aber nicht genauer untersuchte. Endlich sammelte das salzsaure Gas zuerst in dem Quecksilberapparat Priestley, und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen Observations on different kinds of air (1772); er nannte es marin acid air.

Königswasser. Aelter als die Kenntniß der Salzsäure ist die der Salpetersalzsäure, deren Geschichte hier eingeschaltet werden mag. Schon Geber lehrt in

---

an Platz eines Limoniensafts; kostet auch viel weniger, wenn er auf meine Weise durch's offne Feuer getrieben wird, als ein gemeiner Essig- oder Limoniensaft, und verdirbet nicht, gleich als solche ausgepreßte Säfte, sondern hält sich unveränderlich und wird je länger je besser. Mit Zucker vermischt, giebt er eine annehmliche Salze auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Früchte damit einmachen, und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Rosinen oder getrocknete Weintrauben darein legt, so schwellen sie wiederum auf, und werden so groß, als sie vor der Vertrocknung waren (doch muß man ein wenig gemein Wasser beigießen, sonst werden die Trauben zu sauer); sind anmüthig in Krankheiten, den Magen damit zu erfrischen, auch Fleisch und Fischspeisen damit abzustoffen. Insonderheit denen dienstlich, welche gern saure Speise essen, denn alles, so damit zugericht wird, als junge Hühner, Tauben, Kalbfleisch und dergleichen, viel lieblicher schmeckt, als mit Essig gethan.« —— »Durch Hülf des Spiritus Salis kann mit Honig oder Zucker ein guter Getrank gemacht werden, dem Weine nicht ungleich« u.s.w.

seiner Schrift de inventione veritatis die Bereitung der letztern; nachdem er die oben (Seite 225) mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung der Salpetersäure gegeben hat, fährt er hier fort: fit autem aqua dissolutiva multo acutior, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit solem, sulphur et argentum. Wie Geber zu der letztern falschen Angabe kommt, daß das Silber im Königswasser löslich sei, darüber giebt sein Buch keine Auskunft. Auf dieselbe Weise bereitete Raymund Lull das Königswasser, welches bei ihm aqua salis armoniaci et salis nitri heißt; ebenso Albertus Magnus, bei welchem die Salpetersäure und das Königswasser als aqua prima und aqua secunda unterschieden werden. Odomar, dessen Practica artis in der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, lehrt darin Königswasser durch Destillation von Vitriol mit Salpeter und Kochsalz bereiten; diese Säure heißt bei ihm aqua calcinationis omnium metallorum. Die Bezeichnung Königswasser findet sich in dem 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus; in dem 4. Buch seines letzten Testaments sagt er z. B.: »Nimm ein gut aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, daß du nehmest ein Pfund gut stark Scheidwasser, und solvirest darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark aquam Regis«. Basilius bereitete auch das Scheidewasser durch Mischung von Salpeter- und Salzsäure; in der eben erwähnten Schrift sagt er: »Du sollst aber wissen, daß der Geist des gemeinen salis eben dasselbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieses Salzgeistes drei Theile genommen werden, und darzu gemischt spiritus salis nitri ein Theil, so hast du ein Wasser, das stärkere Kraft hat, als das gemeldete Salarmoniacwasser«. Glauber bereitete das Königswasser durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz, oder auch, indem er zu Salzsäure Salpeter setzte. — Dies sind die ersten Angaben über die verschiedenen Methoden, Königswasser darzustellen; der Name selbst wurde gegeben mit Rücksicht darauf, daß diese Säure allein den König der Metalle, das Gold, lösen könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Revision der Chemie durch die antiphlogistische Theorie galt das Königswasser als eine in gewisser Hinsicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Bergman eine eigene Verwandtschaftstabelle aufstellte.

Königswasser.

Daß das Königswasser ein eigenthümliches Gas exhalirt, war schon früh beobachtet worden. Van Helmont schon nahm dieses wahr, und

Chlor.

Chlor. sagt in der Abhandlung de flatibus, welche sein Ortus medicinae enthält: Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur. Dieser flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt schon von Früheren einigemal wahrgenommen zu sein scheint, ohne daß aber die Versuche darüber fortgesetzt wurden. Man hat die Ansicht ausgesprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in seinen Furnis novis philosophicis (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzsäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeist »als ein lauter Fewer« über, und löse alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß er mit dem Galmei den Braunstein verwechselt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Processen ihm dieses gelungen sei, wird aus dem wahrscheinlich, was unten bei der Geschichte des chlorsauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle versichert in der Abhandlung de infido experimentorum successu, welche seine Tentamina quaedam physiologica (1661) enthalten, man könne die Salzsäure so zubereiten, daß sie für sich das Gold angreife: fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perrumpat.

Zuerst lenkte Scheele die Aufmerksamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beschrieb es in seiner großen und an Entdeckungen so reichen Abhandlung über den Braunstein (1774). Bei der Digestion desselben mit Salzsäure bemerkte er einen Geruch nach Königswasser; um die Ursache davon aufzufinden, fing er das sich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte dasselbe durch Reagentien. Er fand, daß dieses Gas, auf dessen gelbe Farbe er aufmerksam machte, die Pflanzenfarben so zerstört, daß sie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergestellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzsublimat wird; daß alle Metalle, selbst Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin ersticken und die Flamme erlischt u. s. w.

Scheele unterschied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen sind, als dephlogistisirte Salzsäure. — Daß dieser Körper als permanentes Gas zu betrachten sei, wurde bestritten, nachdem B. Pelletier 1785 und W. J. G. Karsten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß sich bei der Kälte aus ihm gelbe Krystalle absetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man diese Krystalle für festes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß sie sich aus

reinem trocknen Chlor nicht bilden, und daß sie Wasser enthalten. Faraday bestimmte 1823 ihre quantitative Zusammensetzung, und untersuchte, durch Davy angeregt, ihre Zersetzung durch die Wärme in verschlossenen Gefäßen, wobei er das Chlor condensirt erhielt. Chlor.

Die erste Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) sich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemischen Annalen 1786. Die Feuererscheinung, welche Wismuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte Westrumb 1789; er nannte das Chlor deßhalb zündendes Salzgas.

Die bleichende Eigenschaft des Chlors, welche Scheele entdeckt hatte, benutzte zuerst Berthollet für die technische Anwendung. Bei seinen Untersuchungen über jenen Körper (1785) versuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwasser zu diesem Zweck an, später, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaschenlauge, um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerst durch Macgregor in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald statt der Potaschenlösung Erden an, um das Chlor absorbiren zu lassen; C. Tennant zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darstellung von Bleichflüssigkeit. Anwendung zum Bleichen.

Ehe wir die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Salzsäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erste Verbindung des Chlors mit einem schweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorsilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Cämentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweisen absehen), war die mit Queckſilber durch Geber; er stellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochsalz und Vitriol. Ebenso bereitete Basilius Valentinus denselben; das Chlorantimon stellte er zuerst dar durch Destillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzsäure (daß diese die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Queckſilbersublimat. Die Einwirkung dieses Sublimats auf Zinn untersuchte später Libavius, und entdeckte das Zinnchlorid; seine Einwirkung Chlormetalle.

Chlormetalle. auf Kupfer Boyle, welcher so das Kupferchlorür erhielt. Nach der ältesten Methode, durch Destillation eines Metalls oder einer passenden Verbindung von ihm mit Vitriol und Salz, stellte Glauber das Chlorarsenik und Chlorzink dar. Durch Präcipitation aus Lösungen wurde das Chlorsilber schon im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Croll, das Chlorblei durch Glauber dargestellt.

So wurden die älteren Methoden zur Bereitung der Chlormetalle in die Chemie eingeführt. Diese Verbindungen erhielten je nach ihrer Consistenz verschiedene Namen; schon im 17. Jahrhundert wurden die festeren als Hornmetalle, die weicheren als Metallbutter oder Metallöle unterschieden. — Ueber ihre Bestandtheile herrschten im 16. und 17. Jahrhundert sehr irrige Ansichten; zwar hatte schon Basilius Valentinus über die des Quecksilbersublimats ausgesagt: „Der ☿ führet die quintam essentiam spiritus salis in der Sublimation mit auf“, aber später nahm man an, die vermittelst Sublimat bereiteten Chlormetalle enthalten Quecksilber als wesentlichen Bestandtheil, was Glauber, zunächst an dem Chlorantimon, widerlegte. Von da an galten die Chlormetalle als Verbindungen von Salzsäure mit Metallen, später als Verbindungen derselben mit Metalloxyden; diese Ansichten über die Metallsalze wurden schon oben bei der Geschichte der letzteren, S. 77 ff., ausführlicher besprochen. Eine neue Wendung nahm die Discussion über ihre Constitution bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit über das Verhältniß der Salzsäure zum Chlor, über die Natur der Chlorverbindungen überhaupt angestellt wurden. Die Entwicklung der theoretischen Ansichten über diese Verbindungen ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen.

Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten; er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen; von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

Aeltere Ansichten über die Salzsäure.

wurde demnach von den letzten Phlogiſtikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

Scheele's Anſichten über Chlor und Salzſäure.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele ſeine Unterſuchung des Braunſteins und die Entdeckung des Chlors, deſſen Verhältniß zu der Salzſäure er in folgender Weiſe beſtimmte. Er wußte, daß der Braunſtein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalke, wenn ſie in den reguliniſchen Zuſtand übergehen; dieſe Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogiſtiſirung. Der Braunſtein phlogiſtiſirt ſich zum Beiſpiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiſton tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiſton und Sauerſtoff beſtehen ſollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerſtoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzſäure auf den Braunſtein erleidet dieſer dieſelbe Veränderung; das Phlogiſton, welches ihm hier zutritt, kann nur aus aus der Salzſäure kommen, und dieſe, wenn ſie ihr Phlogiſton an den Braunſtein abgegeben hat, erſcheint als Chlor. Scheele glaubte ſo den Beweis geführt zu haben, daß die Salzſäure Phlogiſton enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogiſtiſirte Salzſäure.

Lavoiſier's Anſichten über die Salzſäure.

Bald nach dieſer Zeit ſuchte Lavoiſier nachzuweiſen, daß alle Säuren Sauerſtoff enthalten. Für die Salzſäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzſäure beſtehe aus Sauerſtoff und einem unbekannten Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte.

Berthollet's Anſicht über das Chlor

Dieſe Anſicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzſäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer feſtgeſtellt. Ermittelt war jetzt, daß der Braunſtein Sauerſtoff abgiebt, um in den Zuſtand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten iſt. Berthollet fand zudem, daß Chlorwaſſer dem Lichte ausgeſetzt Sauerſtoffgas entwickelt, und daß Salzſäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in ſeine Beſtandtheile, Sauerſtoff und Salzſäure, zerlegt, und dieſe Beſtandtheile ſeien nur durch eine ſehr ſchwache Affinität zuſammengehalten; das Chlor ſei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzſäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte.

Anſichten über das Radical der Salzſäure um 1800.

Hierbei blieb immer noch unentſchieden, welcher Art das Radical der Salzſäure ſei, und in dieſer Beziehung wurden mancherlei Anſichten ausgeſprochen. So behauptete Girtanner 1795, es beſtehe aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff (welche Anſicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Berthollet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglühter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektricität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Quecksilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Oxydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß es Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Berthollet 1806. Diesen vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersetzten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte; sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetriebene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Waſſers ſich hiernach gerade hinlänglich groß herausſtellt, um ſo viel Metall zu Oxyd zu machen, als nöthig iſt, um die in jener Menge ſalzſauren Gaſes enthaltene waſſerfreie Säure zu neutraliſiren.

Berichtigung der Anſichten über die Salzſäure und das Chlor durch Gay-Luſſac u. Thénard.

Bei der Fortſetzung dieſer Verſuche ermittelten ſie bald den vermeintlichen Waſſergehalt des ſalzſauren Gaſes noch in anderer Weiſe, durch Beſtimmung, wieviel Waſſerſtoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß ſie das in dem Gaſe enthaltene Waſſer zerſetzen) entwickelt wird. Sie beſtimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß ſich ein beſtimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Waſſerſtoff zu Salzſäure vereinigt, ohne daß ſich dabei Waſſer abſetzt (bei dieſen Verſuchen entdeckten ſie, daß ſich Chlor und Waſſerſtoff im Sonnenlichte unter Detonation zu ſalzſaurem Gaſe vereinigen). Die Anſicht, welche ſie hiernach über das ſalzſaure Gas und das Chlor aufſtellten, war folgende: die Salzſäure kann nicht in waſſerfreiem Zuſtande beſtehen, ſondern nur als Hydrat, und dieſes iſt das ſalzſaure Gas; das Chlor (welches ſie auch noch als oxydirte Salzſäure bezeichneten) iſt eine Verbindung von Sauerſtoff mit hypothetiſcher waſſerfreier Salzſäure; in dem Chlor iſt mit dieſer Salzſäure ſo viel Sauerſtoff vereinigt, als in dem Waſſer enthalten iſt, durch deſſen Zutritt die hypothetiſch trockne Salzſäure zu ſalzſaurem Gaſe wird. Es geht alſo das ſalzſaure Gas in Chlor über, indem es ſeinen Waſſerſtoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Waſſerſtoff, indem ein Theil ſeines Sauerſtoffs dadurch zu Waſſer wird, zu ſalzſaurem Gaſe oder Salzſäurehydrat.

Gay-Luſſac und Thénard bemühten ſich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerſtoffgehalt direct nachzuweiſen; kein Reductionsmittel zerſetzte es, wenn es nicht Waſſerſtoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten ſie es, ohne Zerſetzung zu erhalten, ſobald nur jene frei von Waſſerſtoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzſäure angeſehen hatte, mit welcher Sauerſtoff nur loſe vereinigt ſei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigſten, durch die ſtärkſte Affinität zuſammengehaltenen, Verbindungen von hypothetiſch trockner Salzſäure und Sauerſtoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerſtoffgehalt angezeigt, inſofern es mit den Metallen ſogenannte ſalzſaure Salze bildet, in welchen man Oxyde mit Gewißheit vorausſetzte. Aber dieſe Salze ſelbſt konnten ſie nicht zerſetzen, keinen Körper aus ihnen darſtellen, der nachweisbar Sauerſtoff enthält, wenn ſie nicht bei dem Verſuche zur Zerſetzung Waſſer hinzutreten ließen; Kochſalz (welches

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

als salzsaures Natron betrachtet wurde) zersetzte sich nicht bei dem Glühen mit Kieselerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Lussac und Thénard sprachen damals zuerst aus, daß sich alle diese Erscheinungen auch erklären lassen, wenn man das Chlor für einen chemisch einfachen Körper halte, allein die Hypothese, es sei oxydirte wasserfreie Salzsäure, gebe eine noch bessere Erklärung ab. Diese letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoisier diesen Gegenstand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Oxyden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Untersuchungen erhielt, war die, daß jetzt das salzsaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelsäure- oder Salpetersäurehydrat vergleichbar, anzusehen war.

Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Untersuchungen über das salzsaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas Wasserstoff erhalten, er hatte sich vergeblich bemüht, sogenannte trockne salzsaure Salze zu zerlegen, ohne daß Wasser mit zugegen war; auch er schloß damals, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, ohne aber die Menge desselben so genau zu bestimmen, als es die französischen Chemiker gethan hatten.

Andere Ansichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorlesung. Er berichtete hier zuerst über die Versuche, Sauerstoff in dem Chlor direct nachzuweisen, welche alle ein negatives Resultat ergeben hatten; er hielt es somit für wahrscheinlicher, anzunehmen, das Chlor sei ein dem Sauerstoff ähnlicher Körper, welcher durch seine Verbindung mit Wasserstoff zu Salzsäure werde, und in dem salzsauren Gase sei kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Davy nannte die letztere Hypothese, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'sche, und in der That stimmt sie mit Scheele's Ansicht (daß das Chlor dephlogistisirte Salzsäure sei) überein, wenn man Phlogiston durch Wasserstoff übersetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identisch hielt, wohl aber glaubte, in dem Wasserstoff sei viel Phlogiston enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) gesehen. — In einer Vorlesung im November 1810 führte Davy seine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypothese über das Chlor und die Salzsäure die Existenz vieler Körper voraussetzt, welche nicht dargestellt sind, daß nach ihr viele Substanzen Bestandtheile enthalten, welche sich nicht nachweisen lassen, während die Ansicht, das Chlor sei ein einfacher

Körper, nur der Ausdruck der Thatſachen ſei. Er betrachtete alſo von jetzt an die Salzſäure als eine waſſerfreie Verbindung von Waſſerſtoff und Chlor, die ſogenannten ſalzſauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzſäure, ſchlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von χλωρός, grüngelb) vor, welche Gay-Luſſac 1813 zu Chlore abkürzte.

Vertheidigung der antichloriſtiſchen Theorie.

Dieſe Betrachtungsweiſe (welche man ſpäter als die chloriſtiſche von der ältern als der antichloriſtiſchen unterſchied) wurde von vielen Chemikern ohne Discuſſion oder doch nach ſehr kurzem Widerſtande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenſo Gay-Luſſac und Thénard (zu derſelben Zeit, in ihren Recherches physico-chimiques) erklärten ſich noch für die ältere Hypotheſe, daß in den ſogenannten ſalzſauren Salzen das Metall im oxydirten Zuſtande vorhanden ſei, daß das ſalzſaure Gas Waſſer enthalte und die hypothetiſch waſſerfreie Salzſäure und das Chlor Sauerſtoff; aber ſchon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) ſchloſſen ſich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweiſe an. Die eifrigſten Opponenten gegen dieſe waren Dr. John Murray zu Edinburg (ſtarb 1820) und Berzelius. Erſterer ſtützte ſich auf irrige Verſuche, um die Unrichtigkeit der Davy'ſchen Anſicht darzuthun; Letzterer bemühte ſich zu zeigen, daß ſie, obſchon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretiſch unzuläſſig ſei, inſofern ſie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Verſuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerſtoff und in dem ſalzſauren Gas einen Gehalt an Waſſer direct nachzuweiſen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches ſich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpeterſäure Kohlenſäure entwickelt, ſchloß er, das Kohlenoxyd habe ſich hier auf Koſten des Sauerſtoffs des Chlors in Kohlenſäure verwandelt. Daß das ſalzſaure Gas chemiſch gebundenes Waſſer enthalte, ſuchte er ſo zu beweiſen, daß er dieſes Waſſer durch eine Baſis abſchied; er wählte dazu eine ſauerſtofffreie Baſis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerſtoff des angewandten Körpers bilde erſt das Waſſer mit dem Waſſerſtoff des ſalzſauren Gaſes. Murray verſicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

*) Wegen dieſer Eigenſchaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, ſchlug Schweigger 1811 für daſſelbe die Bezeichnung Halogen (ἅλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

Vertheidigung der antichloriſtiſchen Theorie.

ſalzſauren Gaſe ſtets Waſſer; der entſtehende Salmiak gebe bei der Sublimation ſtets Feuchtigkeit aus. — Dieſe Behauptungen beſtritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discuſſion zwiſchen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre ſtellte H. Davy ſelbſt den Verſuch über die angebliche Waſſerbildung bei der Vereinigung des ſalzſauren und des Ammoniakgaſes zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Reſultat irrig ſei und daß eine ſauerſtofffreie Baſis aus dem ſalzſauren Gaſe kein Waſſer abſcheide. Dieſer Verſuch hauptſächlich ließ alle engliſchen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte ſie davon ab, das ſalzſaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, beſtritt (zuerſt 1812) Berzelius die Davy'ſche Anſicht. Er geſtand zu, daß ſie Wahrſcheinlichkeit für ſich habe, wenn man die ſalzſauren Verbindungen ausſchließlich betrachte; allein ihre Unrichtigkeit zeige ſich daran, daß ſie für ganz analoge Verbindungen verſchiedenartige Conſtitutionen ergebe, daß nach ihr die ſalzſauren Salze ganz anders zuſammengeſetzt ſeien, als die ſo ähnlichen ſchwefelſauren und ſalpeterſauren, und daß hauptſächlich für die baſiſch ſalzſauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Oxyden) nach ihr eine ganz abnorme Conſtitution angenommen werden müſſe. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden ſich entgegengeſetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'ſche kein Factum ſich als Beweis aufſtellen laſſe, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinſtimmung mit allen anderen Anſichten in der Chemie ſtehe, und ſeiner Meinung nach beſſer ausdrücke, daß ſich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen; er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Conſtitution nur nach der neuen Theorie dargeſtellt worden war, auch nach einer der ältern Anſicht über die ſalzſauren Verbindungen ganz entſprechenden betrachtet werden können. Berzelius ſchloß ſeine Darlegung: »Ich werde mich ſogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erſcheinung, die Salzſäure, Flußſäure oder Jodſäure« (d. i. Jodwaſſerſtoff) »betreffend, entdecken ſollte, welche von dieſer Lehre nicht übereinſtimmend mit der übrigen chemiſchen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis dieſe Lehre vollkommen conſequent und zuſammenhängend mit der neuen theoretiſchen Wiſſenſchaft wird geworden ſein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

gerissenenen chemiſchen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachläſſig von einem jeden chemiſchen Satze, daß er mit der übrigen chemiſchen Theorie übereinſtimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengeſetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es ſei denn, daß die unumſtößliche Evidenz deſſelben eine Revolution in der mit ihm nicht paſſenden Theorie nothwendig mache.« Vertheidigung der antichloriſtiſchen Theorie.

Die Anſicht des letzten Vertheidigers der antichloriſtiſchen Theorie war alſo damals offenbar, daß der Sieg der Davy'ſchen Anſicht mehr in ſich ſchließe, als viele Anhänger derſelben glaubten. Während dieſe nur behaupteten, die Conſtitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müſſe anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Anſicht, die der ſchwefelſauren, ſalpeterſauren u. a. Salze ſei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweiſe über die erſteren Verbindungen müſſe eine Revolution der Anſichten über die Salze überhaupt nothwendig zuſammenhängen. — Später änderte ſich freilich dieſe ſeine Meinung, und der Anſicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweiſe Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, ſprach er ſich gegen Diejenigen aus, welche dieſer Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit ſeiner frühern Anſicht inſofern übereinſtimmten, als ſie gleichfalls einſahen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie iſt, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge ſind, auch analoge Conſtitution angenommen werde.

Ehe ich die Umſtände beſpreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Anſicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieſer hier noch einmal angegeben werden, wie ſie Berzelius in ſeiner Schrift über die chemiſchen Proportionen (1819) aufſtellte. Ein hypothetiſches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Vereinigung mit Sauerſtoff (1 Atom des erſtern auf 2 Atome des letztern) die hypothetiſch trockne Salzſäure; das ſalzſaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetiſch trockner Salzſäure und Waſſer betrachtet und als Murias hydricus, Salzſäurehydrat, bezeichnet, ebenſo wie das Salpeterſäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelſäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerſtoff, angeſehen. Waſſerfreie ſalzſaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entſtehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei erſteres in Salzſäure und in Sauerſtoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloxyde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloxyd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den ersteren einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoxyd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoxyd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenoxydkali betrachtet

werden konnte, aber auch im trocknen Zuſtande, und bei nachweisbarer Abweſenheit alles Sauerſtoffs aus ſeiner Miſchung, ſeine rothe Farbe noch beibehielt. Allgemeine Anerkennung der chloriſtiſchen Theorie.

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloriſtiſchen Lehre auf den theoretiſchen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot ſich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils, Anlaß. Doch ging dieſer Einfluß nicht unmittelbar ſo weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichſten Anhänger der antichloriſtiſchen Lehre erwarten ſollte, welche überzeugt geweſen waren, die Reform der Anſicht über die Conſtitution einiger Salze müſſe ſich über alle Salze, als unbedingt analoge Subſtanzen, erſtrecken (vgl. Berzelius' Anſicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyanſalze, und nahm in ihnen als nähere Beſtandtheile einen ſalzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden ſo ganz analogen, ſalpeterſauren, ſchwefelſauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Beſtandtheile eine Sauerſtoffſäure und ein Oxyd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabweisbare Thatſachen erheiſchten, während früher die Anſicht ausgeſprochen worden war, dieſe Reform, werde ſie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müſſe ſich dann auf alle erſtrecken. Es wurde ſchon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils), wie man ſpäter dieſe reformirende Anſicht auch auf andere Salze auszudehnen verſuchte. — Es iſt hier der Ort, noch darauf aufmerkſam zu machen, wie bei entgegengeſetzten Anſichten oft ſich eine Vermittlung darbietet in der conſequenten weitern Entwicklung der einen Anſicht, ohne daß jedoch einer ſolchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die ſalzſauren Verbindungen vertheidigten die Anſicht, das ſalzſaure Gas ſei dem Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat vollkommen analog conſtituirt; Davy ſelbſt gab Anlaß zu einer Ausbildung ſeiner Theorie der Chlorſalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Anſicht, nur das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat ſeien eigentlich Säuren, nicht die waſſerfreie Schwefelſäure oder die hypothetiſche trockne Salpeterſäure (vgl. oben, S. 19 ff.); dieſe Anſicht, die Theorie der Waſſerſtoffſäuren, iſt nichts Anderes als die Behauptung, das Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat habe eine ganz analoge Conſtitution, wie das ſalzſaure Gas. Die chloriſtiſche Theorie iſt alſo in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausdeh-

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner Continuatio miraculi mundi (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chlorsaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Basen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen Experiments and observations relating to acetous acid etc. (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chlorsaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

als acide muriatique suroxigéné von dem Chlor als acide muriatique oxigéné. Doch herrſchte in der erſten Zeit nach der Entdeckung der chlorſauren Salze viel Unſicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten ſie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten ſie oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxigénés, andere bezeichneten ſie richtiger als überoxydirt oder hyperoxygenirt ſalzſaure Salze, muriates suroxigénés, ſo daß dieſe beiden Benennungen um 1790 oft daſſelbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutſchland die chlorſauren Salze oft oxydirt ſalzſaure, indem man damals unter Salzſäure oft das Chlor verſtand, und die eigentliche Salzſäure als ſalzige Säure unterſchied (vgl. Seite 354). Chlorſäure.

Berthollet erkannte, daß ſich bei der Bildung eines chlorſauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch ſalzſaures Salz bildet; nach ſeiner Meinung wirft ſich hierbei der Sauerſtoff von einem Theile oxydirter Salzſäure (Chlor) auf den andern, ſo daß überoxydirte Salzſäure und gewöhnliche Salzſäure entſtehen. Er erhielt die Säure nicht im iſolirten Zuſtande, ebenſo wenig Chenevix, welcher die chlorſauren Salze 1802 unterſuchte; in Verbindung mit Waſſer ſtellte die Chlorſäure zuerſt Gay-Luſſac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorſaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerſtoff zu ſalzſaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Exploſion und Lichtentwicklung, welche dieſes Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es ſtatt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Verſuch er aber nach dem Auffliegen der Pulvermühle zu Eſſonne, wo ſolches Pulver im Großen verfertigt werden ſollte, aufgab. — Das chlorſaure Ammoniak ſtellte zuerſt van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es ſich leicht mit Detonation zerſetzt.

Chenevix bemerkte zuerſt (1802), daß bei der Einwirkung der Schwefelſäure auf chlorſaures Kali ſich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors iſt, entwickelt. Er hielt dieſes Gas für die Chlorſäure ſelbſt, welche indeß bei ihrer Ausſcheidung jedesmal zum Theil zerſetzt werde, und deßhalb mit Chlor vermiſcht ſei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das ſich hier bildende Gas eine eigenthümliche Oxydationsſtufe des Chlors ſei; nach dem Erſtern ſollte ſich ihr Sauerſtoffgehalt zu dem der Chlorſäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Beſtimmung wurde ſpäter als die richtige erkannt. Stadion hatte dies Unterchlorſäure.

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chlorоxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Ueberchlorsäure. Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine. Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von εὖ und χλωρός, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chlorоxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chlorоxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterchlorige Säure. (Chloralkalien.) Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Worts nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

Chlorkalk (deſſen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor wir ſchon oben, Seite 351, gedachten). Bertholle t betrachtete dieſe Verbindungen als oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxygénés, machte aber darauf aufmerkſam, daß dieſe Bezeichnung etwas Schwankendes habe (elle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la combinaison elle même, erinnerte er noch 1803 in ſeiner Statique chymique), inſofern für dieſe Salze ſich kein beſtimmtes Neutraliſationsverhältniß finden laſſe. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten ſei, ließen ſich jene Verbindungen nicht wohl als aus einem Element und einem Oxyd zuſammengeſetzt anſehen; Berzelius hielt ſie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chlorichtſauren Alkalien (Salzen einer Oxydationsſtufe des Chlors, die 3 Atome Sauerſtoff enthalte). Balard entdeckte ſpäter, 1834, daß ſie Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigſauren Salzen ſind, und ermittelte die Eigenſchaften und die Zuſammenſetzung der Säure in den letzteren.

Unterchlorige Säure (Chloralkalien.).

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors iſt hier nur kurz zu berichten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie ſich die jetzigen Anſichten über ihre Conſtitution feſtgeſtellt haben, da zudem aus den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor zu betrachten ſei, leicht auf die früheren Meinungen über die Beſtandtheile jeder Verbindung geſchloſſen werden kann.

Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel nicht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge; der phlogiſtiſchen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogiſtiſirte Salzſäure) müſſe dem Schwefel ſein Phlogiſton entziehen, und er erwartete, daß das entſtandene Product eine Miſchung von Schwefelſäure und Salzſäure ſei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauflöſung in dephlogiſtiſirter Salzſäure« war. Irrig gab Guyton de Morveau 1786 an, es entſtehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirklich gemeine Salzſäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet, und die Aufmerkſamkeit der Chemiker wurde auf dieſen Gegenſtand erſt wieder durch Thomſon hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür wieder darſtellte, ſeine Beſtandtheile aber ſehr unrichtig angab. Durch die Verſuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verſchiedenen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerſt unterſchieden.

Chlorſchwefel.

Chlorphosphor. Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808,
Chlorselen. das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff. Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das
Chlorboron. Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Oel des ölerzeugenden
Elaylchlorür. Gases, Elaylchlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weßhalb sie auch nachher noch manchmal als Oel der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder un-
Chlorkohlenoxyd. tersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlensäure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlensäure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (φῶς, Licht, γεννάω, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlensäure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlensäure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlensäure austreibt.

Chlorkohlenstoff. Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Oel des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor. Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Fluß-
Flußspath. spath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses

Mineral mit anderen verwechſelt zu haben ſcheint. Baſilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts ſpricht von farbigen Mineralien, welche er Flüſſe nennt und als Steine anſieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet ſie ſomit als ein Mittelding zwiſchen (kein Metall enthaltenden) Steinen und Markaſiten (Kieſen, metallhaltigen Mineralien). Zu ſolchen Flüſſen ſcheint er namentlich die verſchiedenen Varietäten des Flußſpaths gerechnet zu haben; er ſagt im I. Buch ſeines letzten Teſtaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüſſe, wie die flores Metallorum geweſen ſein, die denn aus dreien corporibus gezogen ſein. Sie mögten für Edelgeſtein vertuſchet werden, aber ſie ſind zu weich, und verzehren ſich hierbei. — — Alſo ſind die Flüſſe ein Mittel zwiſchen den Steinen und Markaſiten.« Deutlicher über den Flußſpath ſpricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts Agricola in ſeiner Schrift: Bermannus sive de re metallica dialogus. Der Inhalt dieſer Schrift iſt in die Form eines Geſpräches zwiſchen Bermannus, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Aerzten, Nicolaus Ancon und Johannes Naevius, eingekleidet. Ueber eine gewiſſe Steinart (Flußſpath) unterrichtet nun Bermannus: Lapides sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo judicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen Flußſpath vom Karfunkel unterſcheidet, und fährt fort: Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquuntur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem. Alſo wurde damals ſchon der Flußſpath als Zuſchlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt deſſelben Libavius in ſeiner Alchymia (1595); fluor mineralis bedeutet bei ihm meiſt den Flußſpath. Flußſpath.

Der Eigenſchaft des Flußſpaths, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerſt erwähnt in einer Abhandlung von J. F. Elsholz über die verſchiedenen Arten Phosphor, in den Ephemeriden der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher 1677. Er ſpricht hier

nämlich auch von einem ſmaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußſpath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitze. Leibnitz ſagt in der Geſchichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, dieſe Eigenſchaft des Flußſpaths habe er ſchon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieſes Mineral deßhalb auch Thermophosphorus.

Flußſäure. Die erſten Verſuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußſpaths hätten anzeigen können, ſind Beobachtungen, daß dieſes Mineral, mit ſtarken Säuren gemiſcht, auf Glas ätzend wirkt. Schon 1670 ſoll ein nürnbergiſcher Künſtler, Heinrich Schwanhardt, mittelſt Flußſpath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewiſſer Matthäus Pauli wußte ſchon 1725 aus rauchender Salpeterſäure und Flußſpath ein Aetzwaſſer auf Glas zu bereiten.

Eine chemiſche Unterſuchung des Flußſpaths verſuchte indeß erſt Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er deſtillirte Flußſpath mit Vitriolöl in einer gläſernen Retorte, und ſah in dem Waſſer der Vorlage eine Erde zum Vorſchein kommen. Er ſchloß, die Schwefelſäure ſcheide aus dem Flußſpath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 dieſen Verſuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelſäure entwickle aus dem Flußſpath eine eigenthümliche Säure, welche in dieſem Mineral an Kalk gebunden geweſen ſei; die neue Säure habe aber die Eigenſchaft, mit dem Waſſer Kieſelerde zu bilden. Dieſe Säure glaubte Prieſtley 1775 im reinen Zuſtande dargeſtellt zu haben, als er das aus Flußſpath und Schwefelſäure in einer Glasretorte ſich entwickelnde Gas über Queckſilber auffing; er machte darauf aufmerkſam, wie bei dieſer Operation das Glas der Retorte ganz zerfreſſen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Beſtandtheil des Glaſes in die Zuſammenſetzung der entſtehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieſelerde, welche bei der Berührung dieſes Gaſes mit Waſſer zum Vorſchein kommt, nicht neu zuſammengeſetzt, ſondern nur aus ihrer Auflöſung in Flußſpathſäure ausgeſchieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen ſtamme, vermuthete zuerſt der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieſer Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Reſultate mit der Flußſäure alle anders ausfallen, wenn man ſtatt gläſerner Gefäße bleierne

nehme. Scheele nahm darauf hin die Verſuche noch einmal vor, und fand es 1781 beſtätigt, daß die aus Flußſpath mit Schwefelſäure ſich entwickelnde Säure mit Waſſer keine Kieſelerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußſäure nirgends mit kieſelhaltigen Subſtanzen in Berührung kam. — Unabhängig von dieſen Unterſuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demſelben Reſultate, indem er den Gewichtsverluſt, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußſäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage ſich ausſcheidenden Kieſelerde verglich. Flußſäure.

Die meiſten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußſpaths die Kieſelerde des Glaſes auflöſen könne und ſie bei der Berührung mit Waſſer wieder fallen laſſe. Nur Achard vertheidigte noch 1785 die Marggraf'ſche Anſicht, der Flußſpath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte Scheele 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlenſaures Alkali den Flußſpath beim Schmelzen zerſetzt). Dagegen waren viele Chemiker ſchon länger der Meinung, die Säure des Flußſpaths ſei keine eigenthümliche, ſondern nur eine ſchon länger bekannte, durch Beimiſchungen verlarvte Säure. So hatte Sage 1772 behauptet, ſie ſei eine Art Phosphorſäure, wobei er auf das Phosphoreſciren des erhitzten Flußſpaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pſeudonymen Namen Boulanger (es ſoll d'Arcet geweſen ſein) hielt ſie 1778 für eine Art Salzſäure; Prieſtley und Monnet 1777 für Vitriolſäure, welche durch gewiſſe Beſtandtheile des Flußſpaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Waſſer Kieſelerde bilde. Gegen Boulanger und Monnet vertheidigte Scheele 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußſäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußſäure in reinerer Geſtalt unterſuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieſelgas dafür (Prieſtley z. B. nannte dieſes fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflöſung der Säure in Waſſer die Flüſſigkeit, welche man von der Kieſelerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Waſſer zerſetzt worden war (die Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure). Daß auch dieſe Flüſſigkeit noch Kieſelerde enthalte, bemerkten zwar ſchon Prieſtley und Scheele, und Letzterer erkannte richtig den Niederſchlag, welchen ſie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußſäure, Kieſelerde und Kali enthalten ſeien. Selten nur wurde die Flußſäure ganz frei von Kieſelerde dargeſtellt; Scheele wollte dies mittelſt einer zinnenen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Flußsäure. überzogenen gläsernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 silberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußsäure wurde übrigens von den ersten Antiphlogistikern der Analogie nach als sauerstoffhaltig angesehen. Diese Ansicht änderte sich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgestellt wurden. — Gay-Lussac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Versuche bekannt, die Flußsäure zu zersetzen; um sich diese Substanz zuvörderst rein zu verschaffen, wollten sie sie aus dem Flußspath mittelst Borarsäure in der Hitze abscheiden, und sie entdeckten so das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußspaths mit Vitriolöl stellten sie zuerst die möglichst wasserfreie Flußsäure dar. Die Resultate ihrer Zersetzungsversuche mittelst Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieselgas noch für flußsaures Gas, welches nur Kieselerde aufgelöst enthalte, hielt. Diese Zersetzungsversuche erörterten Gay-Lussac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arçueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte schon zu Ende des Jahres 1808 Versuche über die Zersetzung der Flußsäure angestellt, die jedoch gleichfalls zu keinem bestimmten Ergebniß führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußspaths mit Borarsäure die Bildung des Fluorborons (seiner damaligen Ausdrucksweise nach borarsäurehaltiger Flußsäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay-Lussac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Versuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußsäure anzusehen habe. Als Wasserstoffsäure, der Salzsäure analog, betrachtete sie zuerst Ampère, einer der ersten Anhänger von Davy's chloristischer Theorie in Frankreich, bald nach der Aufstellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte seine Ansicht an H. Davy mit, der sie billigte, und 1813 durch mehrere Versuche unterstützte; es wurde seitdem die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Oeffentlich sprach sich Ampère darüber erst 1816 aus, wo er in einem Versuche einer naturgemäßen Classification das Fluor neben das Chlor und das Jod stellte. Die Discussion, ob die Flußsäure als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäure zu betrachten sei, fällt nun ganz mit der über die Constitution der Salzsäure zusammen, über welche soeben ausführlicher berichtet worden ist. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu schwer aussprechbar und zu Mißverständnissen Anlaß gebend,

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phtor vor (von φθόριος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben. Flußsäure.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morechini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Elfenbein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Désormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ἰωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen. Jod.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Désormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-

Jod. gezeigt. Gay-Luſſac theilte die erſten Reſultate ſeiner Unterſuchungen Anfangs December 1813 dem Nationalinſtitute mit, wo er feſtſtellte, daß das Jod eine dem Chlor analoge Subſtanz ſei, und er ſprach damals die Anſicht aus, beide ſeien als einfache Körper zu betrachten; eine durch ihre Vollſtändigkeit ausgezeichnete Unterſuchung publicirte er 1814. Zu gleicher Zeit mit Gay-Luſſac (gegen das Ende von 1813) ſtellte auch H. Davy über dieſen Gegenſtand Verſuche an, und kam dem Erſtern zuvor in der Bekanntmachung, daß ſich das Jod indirect mit Sauerſtoff verbinden laſſe, daß es nämlich mit Kalilöſung Jodkalium und jodſaures Kali gebe. Die Säure des letztern Salzes ſuchte Gay-Luſſac 1813 zu iſoliren durch Zerſetzung des jodſauren Baryts mit Schwefelſäure; H. Davy glaubte 1815, man könne ſie rein erhalten nur durch Oxydation des Jods mittelſt Euchlorine. — Die Ueberjodſäure entdeckten Magnus und Ammermüller 1833.

Die Reaction des Jods auf Stärkmehl beobachteten zuerſt Colin und Gaultier de Claubry im Anfange des Jahres 1814; als das beſte Reagens auf Jod empfahl das Stärkemehl Stromeyer zu Ende deſſelben Jahres. In dem Meerwaſſer ſuchte Tennant 1813 das Jod vergebens, ebenſo mehrere andere Chemiker nach ihm. Daß es in dem Waſſer der Oſtſee enthalten ſei, machte der Apotheker Krüger in Roſtock 1821 wahrſcheinlich, und Pfaff bewies es 1825; in dem letztern Jahre fand es auch Balard in dem Waſſer des mittelländiſchen Meeres. — Fuchs entdeckte das Jod 1823 im Steinſalze von Hall in Tyrol; im Mineralwaſſer fand es zuerſt Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle ſeines Wohnortes 1822. Vauquelin wies ſein natürliches Vorkommen in Verbindung mit Metallen 1825 nach, bei der Analyſe mexicaniſcher Silbererze.

Brom. Hinſichtlich des Broms iſt hier nur zu erwähnen, daß es Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwaſſers entdeckte. Er gab dafür zuerſt die Bezeichnung Muride, die er aber bald mit der Brom vertauſchte; letztere ſtammt von βρῶμος (der Geſtank). Balard gab ſogleich eine ausgedehnte Unterſuchung des neuen Körpers, von welchem er nachwies, daß er dem Jod und Chlor vollkommen analog ſei. Die Verbindungen deſſelben unterſuchten außer Balard hauptſächlich Serullas ſeit 1827, und Löwig ſeit 1829.

Geſchichte der Chemie.

Vierter Theil.

Digitized by Google

Justus Liebig

Geſchichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Profeſſor der Phyſik und Chemie an der Univerſität Gießen.

Vierter Theil.

Mit dem Bildniſſe Liebig's.

Braunſchweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1847.

Vorwort zum vierten Theile.

Ich lege hier dem wissenschaftlichen Publikum den Schluß einer Arbeit vor, welche mich während einer Reihe von Jahren beschäftigt hat. Ich habe meine seit längerer Zeit gesammelten Vorarbeiten dem Plane gemäß zu vervollständigen und zusammenzustellen gesucht, den ich in der Vorrede zu dem I. Theile vor drei Jahren darlegte. Mit welchen Mängeln meine Ausführung dieses Plans behaftet ist, sehe ich deutlich genug ein, und je länger ich an dieser Geschichte beschäftigt war, um so competenter glaube ich geworden zu sein, meine Arbeit zu beurtheilen, und um so unvollkommener erscheint sie mir.

Ich habe bereits am angeführten Orte ausgesprochen, daß ich bei der Abfassung dieser Geschichte mich nicht ausschließlich auf die Quellen stützen konnte, sondern alle anderen Hülfsmittel, die mir zu Gebote standen, mit benutzen mußte. Die Angaben, welche ich den letzteren entlehnte, habe ich geprüft, so weit es die mir zugänglichen litterarischen Hülfsmittel erlaubten. Sowohl in dieser Beziehung, was die Benutzung schon früher gemachter historischer Angaben betrifft, als in Rücksicht auf meine selbstständigen Untersuchungen und die große Zahl von historischen Thatsachen, die sich mir daraus neu ergaben, glaube ich den Vorwurf nicht fürchten zu dürfen, eine lediglich compilatorische Arbeit geliefert zu haben

Es war mir nicht vergönnt, eine so große Zahl von chemischen Schriften einsehen und durchgehen zu können, wie sie z. B. ein früherer Geschichtschreiber der Chemie, J. F. Gmelin in seinem klassischen Werke, anführt. Ich glaube dafür etwas geleistet zu haben, was keiner der Früheren, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, in gleichem Grade gesucht hat: genaueres Eindringen in die Ansichten der vorzüglichsten Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter. Es ist dieses eine Arbeit, die nicht weniger mühsam ist, als das Durchblättern sehr vieler Schriften, aber ich halte sie für nutzbringender, da ein tiefer eingreifendes Studium weniger ausgezeichneten Chemiker einer bestimmten Zeit mehr Aufschluß über den Stand der Wissenschaft zu derselben giebt, als das mehr oberflächliche Durchgehen vieler Schriften aus jener Zeit. Es beruht auf dieser genaueren Bekanntschaft mit einzelnen ausgezeichneteren Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter, daß einzelne Namen in dem Verlauf des Werkes so oft angeführt werden, und in dem Namenregister Reihen von Seitenzahlen, wo ihrer erwähnt wird, hinter sich stehen haben, nach deren Ausdehnung man nicht die Größe ihrer Verdienste, im Vergleich zu anderen weniger oft angeführten, unbedingt ermessen darf.

Daß hinsichtlich der Anordnung des Materials ein systematisches Princip, wie es in einem Lehrbuche wohl durchgeführt werden kann, nicht einzuhalten war, daß z. B. die Salze manchmal bei der Geschichte der Säure, manchmal bei der der Basis abgehandelt werden, und Aehnliches, bedarf wohl keiner Entschuldigung. Ich habe jeden einzelnen Gegenstand an dem Orte besprochen, wo er mir, aus dem historischen Gesichtspunkte betrachtet, hinzugehören schien, nicht aber da, wo er nach einer dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden Classification hinzustellen wäre.

In Beziehung auf die Vollständigkeit der Geschichte der Chemie bleibt noch viel zu thun übrig. Von manchem Gegenstande, der in den

vorhergehenden Theilen schon Platz fand, könnte ich die Geschichte jetzt vollständiger darlegen; doch darf ich am Schlusse dieses Theils nur wenige Zusätze geben, da sich diese nicht wohl in den Zusammenhang der Darstellung einflechten lassen. — Die Besorgniß, durch vollständigere Anführung der Litteratur zu weitläufig zu werden, ließ mich besonders bei der Geschichte der neueren Zeit davon abstehen, namentlich was die Zeitschriftenlitteratur betrifft, die sich ohnehin in L. Gmelin's Handbuch, der unentbehrlichen und erschöpfendsten Geschichte der chemischen Leistungen und der Litteratur der neueren Zeit, vollständig findet. — Bei der Anführung älterer Schriften habe ich im Allgemeinen als Zeit ihres Erscheinens die der ersten Ausgabe genannt, wenn nicht Grund vorhanden war, das Jahr einer späteren Ausgabe bestimmter anzugeben. Kann man gleich sehr irren, wenn man die Kenntnisse Einzelner nach Ausgaben ihrer Schriften ermessen will, die erst nach dem Tode derselben von Anderen, dem veränderten Zustande der Wissenschaft gemäß, besorgt wurden, so kann doch andrerseits kein erheblicher Irrthum daraus hervorgehen, daß ich z. B. als Datum von N. Lemery's Cours de chymie im Allgemeinen 1675 setzte, während ich die Ausgabe von 1681 benutzte, als Datum von Libavius' Alchymia 1595, während ich die Ausgabe von 1606 gebrauchte, als Datum von Becher's Physica subterranea 1669 und von Stahl's Specimen Becherianum 1702, während ich den Abdruck dieser Schriften von 1738 vor mir hatte, u. a.

Am unvollständigsten mußte ich die Geschichte der organischen Verbindungen behandeln. Die heutige organische Chemie ist so neu, die Ansichten in derselben so entgegenstehend, daß eine vollständigere Darstellung aus dem historischen Gesichtspunkte mir nicht gelang; ist man doch schon bei der Nomenclatur oft gezwungen, den historischen Standpunkt wenigstens äußerlich zu verlassen, und als einer bestimmten Schule angehörig zu erscheinen. Es schien mir angemessen, von den organischen Verbindungen nur die hier abzuhandeln, in Be-

ziehung auf welche ſchon aus früherer Zeit Angaben vorliegen; die Geſchichte dieſer Verbindungen mußte ich dann aber auch bis in unſere Zeit verfolgen, um die Darſtellung nicht noch ungeſchloſſener und unvollſtändiger werden zu laſſen.

Bei allen Mängeln, welche dieſer Geſchichte der Chemie noch anhaften, ſcheint mir doch dadurch etwas gegeben zu ſein, was ſpätere hiſtoriſche Arbeiten vollkommner werden laſſen kann. Wenigſtens habe ich keine Mühe geſcheut, für die allgemeine Geſchichte der Chemie und für die Geſchichte der einzelnen dahin gehörigen Gegenſtände einen Grund zu legen, welcher geſtattet, daß jede einzelne hiſtoriſche Notiz, jeder noch ſo kleine Beitrag zur Geſchichte der Chemie etwas vorfindet, um ſich, berichtigend oder vervollſtändigend, anſchließen zu können.

Gießen, im Auguſt 1846.

Hermann Kopp.

Inhaltsübersicht des vierten Theils.

Geschichte der Alkalien, Erden und Metalle.

Seite

Geschichte der einzelnen Alkalien 3
Kali 3
Kohlensaures Kali 3
Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung . . 3
Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten 5
Benennungen und Vorkommen 8
Doppelt kohlensaures Kali 9
Kali 9
Kalium, Entdeckung 11
Ansichten über seine Constitution 14
(Kaliumhyperoxyd, wasserfreies Kali) 18
Chlorkalium 19
Schwefelsaures Kali 19
Schwefelkalium (Schwefelleber) 20
Natron 23
Kohlensaures Natron; früheste Kenntniß desselben 23
Ueber das nitrum der Alten 23
Verwechslung des Natrons mit dem Kali 28
Natron; Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkalis im Kochsalz . . . 29
Benennungen des Natrons und des Kalis 35
Vorkommen des Natrons 36
Darstellung der Soda aus dem Kochsalz 37
Natrium 39
Doppelt kohlensaures Natron 39
Schwefelsaures Natron 40
Salpetersaures Natron 40
Lithion 41

Geschichte der einzelnen Erden 42

Baryterde 42
Schwerspath 42

Seite

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath, Erkenntniß ihres Vorkommens und ihrer Eigenschaften; Benennung derselben . 43
Ueber die Constitution der Barnterde und ihre Reduction . . 45
Ueber die Verbindung der Barnterde mit Sauerstoff 46
Strontianerde 47
Kalkerde 47
Aetzkalk; Erkenntniß seiner Eigenschaften 47
Erkenntniß der Eigenschaften der Kalkerde 48
Kohlensaurer Kalk; Untersuchungen über den Unterschied des Kalkspaths und des Arragonits 49
Chlorcalcium 50
Salpetersaurer Kalk 50
Schwefelsaurer Kalk 51
Schwefelcalcium 52
Bittererde 52
Bekanntwerden des Bittersalzes 52
Bekanntwerden der magnesia alba 53
Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen 54
Alaunerde 55
Alaun; Frühere Kenntnisse über denselben 56
Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen 59
Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde 61
Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns 62
Pyrophor 64
Ultramarin 67
Zirkonerde, Yttererde, Beryllerde, Cererde, Thorerde . 67
Kieselerde 69
Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen 70
(Färbung des Glases; Reaumur's Porcellan); Vasa murrhina 70
Aufschließen; Gelatiniren 72
Uebergang der Kieselerde in eine lösliche Modification . . . 73
Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution . . . 73

Geschichte der einzelnen schweren Metalle 76

Titan 76
Tantal 77
Wolfram 77
Frühere Ansichten über Scheelit und Wolfram 78
Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen 78
Molybdän 79
Frühere unbestimmte Bedeutung des Wortes Molybdän . . . 79
Entdeckung des Molybdänmetalls 79
Vanadin 80
Chrom 81
Uran 82
Mangan 82
Braunstein, Bekanntwerden und Benennung desselben 82
Ansichten über seine Zusammensetzung 84
Braunsteinmetall 85
Benennung desselben 85
Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas 86
Ueber das Vorkommen des Mangans und die Trennung desselben vom Eisen 87
Schwefelsaures Manganoxydul 87
Oxyde des Mangans; mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon) 88

Seite

Arsenik 89
Erste Bekanntschaft mit den Schwefelverbindungen desselben und mit der arsenigen Säure 89
Ansichten über die chemische Natur des (weißen) Arseniks . . 91
Bekanntwerden des metallischen Arseniks 91
Vorkommen des Arseniks 93
Kennzeichen desselben (Wirkung desselben auf Kupfer) 94
Arsenigsaure Salze; Arsenikſäure und ihre Verbindungen . . . 95
Verbindungen des Arseniks mit Schwefel; Chlorarsenik; Arsenikwasserstoff; Cadet's arsenikalische Flüssigkeit 97
Benennungen der Arsenikverbindungen 98
Antimon 99
Schwefelantimon 100
Mineralkermes, Goldschwefel u. a. 102
Antimonmetall 104
Antimonoxyd 106
Antimonige Säure 107
Antimonsäure 108
Chlorantimon 108
Tellur 109
Wismuth 110
Erkenntniß desselben als eines besonderen Metalls 110
Wismuthoxyd; Wismuthsäure 112
Chlorwismuth; salpetersaures Wismuthoxyd 112
Zink 113
Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei und Messing . . 113
Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls . . . 116
Löslichkeit des Zinks in Alkali 120
Genauere Unterscheidung des Galmei's 121
Zinkoxyd 121
Zinkvitriol 122
Schwefelzink; Chlorzink 123
Cadmium 124
Zinn 125
Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls; verschiedene Benennungen desselben 125
Verzinnen 128
Oxyde des Zinns 129
Schwefelzinn 130
Chlorzinn 130
Salpetersaures Zinn 131
Blei 131
Bleioxyd (Bleiglas, Bleiglasur) 131
Mennige 132
Braunes Bleioxyd 133
Schwefelblei 133
Nachweisung des Bleies; Weinverfälschung 133
Bleiweiß 135
Chlorblei; salpetersaures Bleioxyd 136
Leichtflüssiges Metall 137
Eisen 137
Reactionen und Vorkommen des Eisens 138
Ursachen der Kaltbruchigkeit und Rothbruchigkeit des Eisens . . 139
Stahl 140
Oxyde des Eisens; Eisensäure 143
Schwefeleisen; Eisenvitriol 146
Chloreisen; Eisensalmiak 149

Seite

Kobalt 150
Frühere Bedeutungen dieses Wortes 150
Färbung des Glases mit Kobalt; Zaffer 151
Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls . . 153
Kobaltsäure 154
Sympathetische Dinte 155
Nickel 157
Frühere Bedeutung dieses Wortes 157
Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls . . . 157
Vorkommen des Nickels im Meteoreisen 159
Anwendung des Nickels; Argentan oder Neusilber 159
Kupfer 159
Färbung des Glases durch Kupfer 161
Fällung des Kupfers durch Eisen 163
Färbung des Ammoniaks durch Kupfer 164
Oxyde des Kupfers 165
Ueber die Chrysocolla der Alten 166
Schwefelkupfer und schwefelsaures Kupferoxyd; schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak 168
Chlorkupfer; salpetersaures Kupferoxyd; arsenigsaures Kupferoxyd . . 171
Quecksilber 172
Bekanntwerden desselben 172
Ansichten über das Quecksilber als ein Element 173
Angaben uber die Reinigung und Ansichten uber die chemische Natur desselben 174
Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers 177
Angebliche Fixirung des Quecksilbers; Gefrieren desselben . . . 179
Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate 179
Quecksilberoxyd 182
Quecksilberoxydul 183
Schwefelquecksilber 184
Schwefelsaures Quecksilberoxyd 188
Quecksilberchlorid 189
Quecksilberchlorür 192
Weißer Präcipitat; Alembrothsalz 194
Salpetersaures Quecksilber 195
Amalgame 195
Silber 198
Silbersalze, Reactionen derselben 199
Salpetersaures Silberoxyd 200
Schwefelsaures Silberoxyd 200
Chlorsilber 201
Reinigung der Salpetersäure durch Silber 201
Knallsilber 203
Ansichten uber die Zusammensetzung des Rothgultigerzes 204
Gold 205
Scheidung von Gold und Silber 206
Vergoldung 208
Werthverhältniß zwischen Gold und Silber 208
Goldsolution; Reactionen derselben 208
Knallgold 210
Löslichkeit des Golds in Schwefelleber 216
Rubinglas und Goldpurpur 216
Oxyde des Golds 220
Platin 220
Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls 221

Seite
Bearbeitung des Platins 225
Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a. . . 226
Palladium 227
Rhodium 228
Iridium und Osmium 228

Beiträge zur Geschichte der organischen Chemie.

Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen 233

Einleitung 233
Unterscheidung der organischen und unorganischen Verbindungen 239
Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen 244
Aeltere Ansichten 244
Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile 246
Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper 247
Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen 248
Quantitative Analyse der organischen Verbindungen 249
Lavoisier's Analysen (1784—1789) 249
Th. v. Saussure's Analysen (1807) 257
Berthollet's Analysen (1810) 258
Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810) 258
Berzelius' Analysen (1814) 259
Th. v. Saussure's Analysen (1814) 260
Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse 261
Benutzung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse 262
Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen 263

Weingeist und die verschiedenen Aetherarten 273
Weingeist; Bekanntwerden desselben 273
Reinigungsmethoden 274
Prüfung seiner Stärke 277
Benennungen desselben 278
Eigenschaften desselben 281
Ansichten über seine Constitution 282
Gährung; Kenntnisse der Alten darüber 285
Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten und Jatrochemikern 286
Raymund Lull's, Petrus Bonus', Basilius Valentinus' u. A. Ansichten 286
Libavius' Ansichten; Unterscheidung der Fermentation und der Digestion 288
Beachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases; van Helmont's Ansichten 289
Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß 290
Unterscheidung der Fermentation und der Efflorescenz; Sylvius de le Boë's Ansichten 290
N. Lemery's Ansichten 291
Becher's Ansichten 292

Seite

Aufstellung der Ansicht, daß die Gährung durch eine Uebertragung der Bewegung hervorgebracht werde 293
Willis' Ansichten 293
Stahl's Ansichten 294
Boerhave's Ansichten 295
Wiegleb's Meinung, daß der Alkohol in den gährungsfähigen Körpern präexistire 296
Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung; Lavoisier's Erklärung derselben 296
Spätere Ansichten über die Gährung 298
Aether; Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure . . . 299
Benennungen desselben 304
Darstellung desselben mittelst anderer Substanzen 305
Salpeteräther 306
Salzäther 309
Essigäther 310
Ameisenäther, Oxaläther und andere Aetherarten 311
Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten 312
Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers 312
Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten 312
Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung 313
Hellot's Theorie derselben 315
Macquer's Theorie derselben 315
Wiegleb's, Scheele's, Hermbstädt's, Göttling's, B. Pelletier's u. A. Ansichten darüber 316
Fourcroy's und Vauquelin's Theorie der Aetherbildung . 317
Sauſſure's Ansichten darüber 318
Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols 319
Weinöl 321
Aetherschwefelsäure 324
Aldehyd 326
Holzgeist 329

Organische Säuren 331
Einleitung 331
Essigsäure 332
Methoden sie reiner darzustellen 333
Entstehung bei der trockenen Destillation organischer Substanzen 334
Ansichten über ihre Bildung und Constitution 335
Essigsaures Kupferoxyd 339
Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd 340
Essigsaures Kali; essigsaures Ammoniak; essigsaures Natron . . 340
Essigsaures Bleioxyd 341
Aceton 342
Weinsteinsäure 347
Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein . . . 347
Entdeckung der Weinsteinsäure 349
Neutrales weinsteinsaures Kali; tartarus boraxatus; weinsteinsaures Natron-Kali 350
Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali 351
Brenzweinsäure 352
Traubensäure 353
Oxalsäure 353
Frühere Erfahrungen und Ansichten über das Sauerkleesalz . . 353

Seite
Entdeckung der Oxalsäure 354
Ansichten über ihre Constitution 355
Zuckersäure 356
Schleimsäure; Brenzschleimsäure 356
Kampfersäure; Kampfer 357
Korksäure 358
Benzoësäure 359
Bernsteinsäure 361
Ameisensäure 362
Milchsäure 364
Citronensäure 365
Aepfelsäure 365
Gallussäure 366
Gerbesäure 368
Honigsteinsäure 368
Blausäure; Cyan 369
Entdeckung des Berlinerblaus 369
Frühere Ansichten über die Constitution desselben 370
Entdeckung des Blutlaugensalzes 372
Ansichten über das färbende Princip im Berlinerblau und im Blutlaugensalz 373
Entdeckung und Untersuchung der Blausäure 374
Entdeckung der Schwefelblausäure 377
Entdeckung des Cyans 378
Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen . . 378
(Harnsäure; Harnstoff) 380

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen 382

Frühere Kenntnisse über die Fette 382
Verseifung und Pflasterbildung 382
Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fetts 384
Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte 384
Unterscheidung der verschiedenen Fettarten 385
Entdeckung des Glycerins 386
Chevreul's Untersuchungen über die Fette 387
Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Oels 389
Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel 389
Fettsäure 390
Flüchtige Oele 391
Darstellung (des Terpenthinöls, des flüchtigen Thieröls u. a.) . 391
Ansichten über den spiritus rector 394
Stearopten aus ätherischen Oelen 394
Künstlicher Kampfer und künstlicher Moschus 395
Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren 395

Farbstoffe 397

Früheste Kenntnisse darüber 397
Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen . . . 397
Theoretische Ansichten über das Färben 399
Indigo 400
Picrinsalpetersäure 402

Zucker; Stärkmehl 403

Rohrzucker 403
Milchzucker 405

Seite
Traubenzucker 405
Schleimzucker 405
Stärkmehl 406
Alcaloide 407
Verbesserungen und Zusätze 412

Register.

Namenregister 417
Sachregister 434

Geſchichte

der

Alkalien, Erden und Metalle.

Geſchichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigſten Angaben darüber mitgetheilt, welche Anſichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen iſt jetzt noch, wie ſich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und ſeiner wichtigſten Verbindungen, ſofern darüber nicht ſchon in dem Vorhergehenden gehandelt wurde, ausbildete.

Kali. Kohlenſ. Kali.

Die Erkenntniß des Kaliums und ſeiner Verbindungen leitete ſich aus den Verſuchen über das kohlenſaure Kali ab; über die früheſten Wahrnehmungen hinſichtlich des letzteren haben wir hier zuerſt zu berichten.

Kenntniſſe der Alten über ſeine Bereitung und Anwendung.

Bei den Iſraeliten ſcheint die Aſche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu ſein, ohne daß indeß die Kenntniß einer beſonderen, in der Auflöſung der Aſche mit Waſſer enthaltenen, Subſtanz für jene Zeit beſtimmt nachgewieſen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottaſche findet ſich zuerſt bei den Griechen ausgeſprochen. Ariſtoteles, wo er in ſeinen meteorologiſchen Schriften die verſchiedenen Arten von Waſſern beſpricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ'ἕτερον γίνεται καὶ ἐν 'Ομβρικοῖς· ἔστι γάρ τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τούτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφέψουσιν ὅταν δὲ λίπωσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἁλῶν γίνεται πλῆθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es iſt ein Ort, wo Rohr und Binſen wachſen.

Kohlenſ. Kali. Kenntniſſe der Alten über ſeine Bereitung und Anwendung.

Dieſe verbrennen ſie, werfen die Aſche in Waſſer, und kochen ein, bis ſie noch etwas von dem Waſſer zurückgelaſſen haben, dieſes erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzaſche auszulaugende Subſtanz nur als Auflöſung in Waſſer beſchrieben; er erwähnt nicht ihrer Darſtellung in feſter Geſtalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden ſich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀγρίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας· πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν. — — Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονίαι, μάλιστα δὲ ἡ δρυΐνη.* (Es entſteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Aſche; man muß ſie aber ſtark und lange benetzen. — — Die gleichen Eigenſchaften haben auch die übrigen Laugen, beſonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides ſpäter das *νίτρον* (ſiehe unten die Geſchichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen dieſem verwandten Stoffen übergeht, ſpricht er auch von der Aſche des Weinſtockes, und daß auch aus dieſer eine Lauge gemacht werde. Eben daſelbſt erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinſteins erhalten wird, denn dieſer iſt ohne Zweifel hier unter *τρὺξ οἴνου* zu verſtehen. Ueber Zubereitung, Eigenſchaften und Aufbewahrung ſagt er Folgendes: *Τρύγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· εἰ δὲ μή, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς. —— Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρουν τοῦ χρώματος· καὶ τό προσενεχθεῖσαν τῇ γλώσσῃ, οἱονεὶ φλέγειν αὐτήν. — — Χρηστέον δὲ τῇ τρύγι προσφάτῳ οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται· ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγγους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinſtein iſt beſonders von altem italiſchen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er iſt zu verbrennen, wenn er vorher ſorgfältig getrocknet iſt. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung iſt, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht ſie gleichſam brenne. —— Zu gebrauchen aber iſt der Weinſtein friſch, denn ſchnell verdunſtet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren iſt.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlenſauren Kali; das aus Weinſtein bereitete wird mit dem aus Aſche erhaltenen nicht als iden-

tiſch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber ſchlecht bezeichnet. Kohlenſ. Kali. Kenntniſſe der Alten über ſeine Bereitung und Anwendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabiliſchen Laugenſalzes, wie ſie Ariſtoteles mittheilt, findet ſich bei den römiſchen Schriftſtellern beſchrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkaliſcher Subſtanzen, und die Pottaſche wurde davon nicht unterſchieden; dieſe letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargeſtellt, während früher ſie ſtatt Soda verkauft worden war; Plinius ſelbſt hielt die Bereitung der Pottaſche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künſtlicher Soda; die erſtere zeichnete ſich durch ihre ſchmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον ſo viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzaſche einen ähnlichen Stoff einſchließt wie die Aſche des Weinſteins, daß beide der Soda ähnlich ſind. Von dem gebrannten (ſehr unreinen) Weinſtein ſagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, easdemque vires. Und von der Eichenholzaſche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkaliſchen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade ſo, wie die Aſche ſelbſt. *Κονία* heißt Aſche und Lauge; lixivium kommt von lix, Aſche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; Columella verſteht aber unter dem erſteren ſchon das mit Aſche behandelte und durchgeſeihte Waſſer, die eigentliche Lauge.

Das vegetabiliſche Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunſt angewandt, außerdem noch beſonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerſchaften, welche an dem Rheine wohnten, aus Mangel an Salz ſich der Holzaſche als Zuthat zu den Speiſen bedienten. Dieſer Zuſtand findet ſich noch jetzt bei einigen wilden Volksſtämmen in Braſilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius ſtatt des Kochſalzes eine unreine Pottaſche anwenden.

Den arabiſchen Chemikern war die Bereitung des vegetabiliſchen Alkali's aus Weinſtein und aus Holzaſche gleichfalls bekannt. Geber giebt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii die Vorſchrift: Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto Spätere Bereitungsmethoden und Anſichten.

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

et congelato: et est praeparatum. Ebenso verfuhren die abendländischen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt. Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu waschen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen, nicht glasirten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverberir- oder Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen, durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzudampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren, bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt, statt dessen Weinhefen und Rebenholz anzuwenden, welches nur nach der Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebe. Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegetabile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig angesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Körper glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe (virtutem et acetositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit). Diese Ansicht erhielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von vegetabilischem Alkali verschieden seien; Basilius Valentinus erkennt z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem einzelnen auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des Saltzes wird gefunden. Das erste Saltz steckt im Rebenholz; so das zu Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Saltz ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Saltz. Das andere Saltz wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird; darnach zeuch ihm sein Saltz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es genugsam clarificirt worden. Das dritte Saltz ist dieses, da der Wein destillirt wird, so läßt er Feces dahinten; die zu Pulver gebrannt, so kann man mit warmem Wasser auch sein Saltz ausziehen. Und hat gleichwohl ein jedes Saltz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro

aber ſtehen ſie in einer Concordanz, denn ſie kommen alle aus einer Wurtzel.«

Kohlens. Kali. Spätere Vereitungsmethoden und Anſichten.

Uebrigens bemerkte man ſchon früh, daß die verſchiedenen Theile eines Gewächſes ungleich viel Aſche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als friſches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert ſchrieb zur Bereitung der Aetzlauge vor, Aſche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darſtellung des Aetzkali's). Paliſſy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, ſagt in ſeinem Traité des sels divers et du sel commun ausdrücklich, daß die Rinde an alkaliſchem Salz reicher ſei, als das innere Holz, und Kunkel drückt ſich in ſeiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) ganz beſtimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verweſetes Kraut verbrannt wird, ſo giebt ſolches mehr Alkali, als fünf Pfund friſch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker dieſe Wahrheiten nicht erkannten, ſondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Waſſer) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer ſchloſſen, haben wir in der Geſchichte der Anſichten über die Entſtehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) geſehen.

Die Bereitung des vegetabiliſchen Alkali's durch Verpuffen des Weinſteins mit Salpeter findet ſich ſchon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in ſeiner Alchymia (1595) unter mehreren Vorſchriften, den Liquorem tartari zu bereiten, auch folgende: Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant. Dann ſoll man die Miſchung anfeuchten und zerfließen laſſen; liquor effluit, qui sane compositus est. — Die Darſtellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beſchreibt die Operation in dem zweiten Theil ſeiner Furni novi philosophici (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen deſtilliret, ſo verbrennet ſich der Egyptiſche Sonnenvogel. Seine verbrannte Aſche iſt aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die ſo erhaltene Subſtanz nitrum fixum, und ob er gleich ſie dem Weinſteinſalz verglich, ſchrieb er ihr doch eine Menge beſonderer und wunderbarer Eigenſchaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren ſeiner Schriften deutlich ausgeſprochene Anſicht, daß zwiſchen dem Nitrum fixum, dem Weinſteinſalz, der gewöhnlichen Pottaſche und dem aus Kräuter- und

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfinde. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmakopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen Salia Tacheniana. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinsteinsalz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben Tartarus vitriolatus, möge man nun Weinsteinsalz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlensaurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das sal tartari (kohlensaures Kali aus Weinstein), das sal vegetabile oder die cineres clavellati (die eigentliche Pottasche), das nitrum fixum oder alcalisatum (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch alcali extemporaneum benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks alcali fixum zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das Natron als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das Natron als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht ledig-

Vorkommen.

lich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Klaproth 1797, welcher es damals in dem Leucit, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

auf eine Anweſenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten ſchließen laſſen können, vergl. bei Alaun; hinſichtlich der ſpäteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Doppelt kohlenſaures Kali.

Das zweifach kohlenſaure Kali ſtellte zuerſt Fr. A. Cartheuſer dar; er beſchrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugenſalz in kryſtalliniſche Form zu bringen; wenn man kohlenſaures Ammoniak darüber abdeſtillire, gebe der noch wäſſerige Rückſtand Kryſtalle. Dieſe waren das zweifach kohlenſaure Kali, deſſen wahre Natur Cartheuſer indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Conſtitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß ſich eine Baſis in mehreren Verhältniſſen mit einer Säure verbinden kann, ſtellte Cavendiſh das zweifach kohlenſaure Kali durch Sättigen einer Auflöſung von Pottaſche mit Kohlenſäure dar; dieſe Methode der Darſtellung wurde bekannter, als Bergman 1774 ſie nochmals beſchrieb. Berthollet, welcher ſich mit der Unterſuchung des zweifach kohlenſauren Kali's beſchäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlenſaures Kali gab, kam auf Cartheuſer's Methode zurück, welche er zu verbeſſern glaubte, indem er den Rückſtand von der Deſtillation der Pottaſche mit mildem flüchtigen Laugenſalz zur Trockne abzudampfen, wieder aufzulöſen und kryſtalliſiren zu laſſen vorſchrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlenſauren Kali's fand auch die Erſcheinung Erklärung, auf welche ſchon Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) aufmerkſam gemacht hatte: daß Eſſigſäure, allmälig zu kohlenſaurem Kali gegoſſen, erſt dann Brauſen hervorbringt, wenn ſchon beträchtlich viel von der Säure zugeſetzt worden iſt.

Kali.

Es wurde ſchon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger beſprochen, als in welchem Verhältniß zu einander ſtehend man lange die kohlenſauren und die ätzenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geſchichte des kauſtiſchen Kali's ſpecielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

In den älteren Schriftſtellern werden keine beſtimmte Vorſchriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzaſche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ätzender gemacht werde; doch wurde ein ſolches Verfahren wahrſcheinlich angewandt, da ſeine Ausführung ſich in Beziehung auf die Aetzendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweiſen läßt, und zudem von

Kali. Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Aſche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechiſcher Arzt, den Beinamen von ſeinem Vaterlande, der Inſel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts ſieben Bücher über Arzneiwiſſenſchaft ſchrieb) drückt ſich beſtimmter aus: *Κονία, τό οἷον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προσλάβοι καὶ τιτάνου ἡ τέφρα, καυστικὴν ἐργάζεται τὴν κονίαν.* (Lauge, ſo wird das Waſchwaſſer von der Aſche genannt. Wenn aber die Aſche von dem Kalk an ſich gezogen hat, ſo giebt ſie kauſtiſche Lauge.) Bei den Arabern finden ſich indeß zuerſt ausführliche Vorſchriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ätzend machen ſoll. In ſeiner Schrift de investigatione magisterii ſagt Geber: Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feſte Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum. In dieſer Weiſe bereiteten auch die abendländiſchen Chemiker das Aetzkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Aſche Aetzkalk zuſetzten, wofür ſich ſchon bei Albertus Magnus eine Vorſchrift findet. Dieſe giebt er in ſeiner Schrift compositum de compositis wie folgt: Recipe cineres quercus putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali. Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeiſt das Weinſteinſalz nach vorgängiger Behandlung mit Aetzkalk auflöſt; wenigſtens kann ich folgender Stelle aus ſeiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weiſen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird geſtärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälſchten Weingeiſt, welcher öfter von neuem darauf gegoſſen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, ſammt ſeinem Zuſchlage, welcher doch todt und für ſich nichts halten muß, ſo bekommſt du einen ſehr hölliſchen Geiſt, dahinter viel Kunſt verborgen und begraben liegt«. Auf die Unlöslichkeit

des kohlensauren Kali's in Weingeist gründete Berthollet 1783 die Darstellung des reineren Aetzkali's, der sogenannten Potasse à l'alcool. Kali.

Daß sich salpetersaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerst van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ätzende Kali Krystallgestalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; seine Krystallisation beobachtete zuerst Berthollet (1783), zunächst nach ihm beschrieb sie Lowitz (1796). Daß diese Krystalle Wasser enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrthümlich, das im glühenden Fluß geschmolzene Kali sei wasserfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darstellung des wasserfreien Oxyds veranlaßt wurde, wo man denn den Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's genauer bestimmte. Es ist hier der Ort, das Nähere über die Metallisirung des Kali's anzugeben.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Ansichten über die Constitution des Kali's waren; wir sahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoisier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloxyde sein, später hintangesetzt wurde, und wie man dafür die gewagtesten Behauptungen über einen Gehalt der ersteren an Stickstoff oder Wasserstoff aufstellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydirung der Alkalien möglich wäre, und besonders trug dazu bei, daß Ruprecht's und Tondy's Versuche über die Metallisirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) sich zuletzt als ganz falsch erwiesen hatten; nicht weiter verfolgt wurde Lampadius' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in schmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräusch und eine Lichtentwicklung entstehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiederzurückgehen derselben in ihren vorigen Zustand statthabe. — Erst durch Humphry Davy wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Constitution dieser Körper außer Zweifel gesetzt. Kalium.

In der berühmten Vorlesung, welche H. Davy über die chemischen Wirkungen der Elektricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, sprach er bereits aus, daß Entdeckung.

Kalium. Entdeckung.

die ungemeine Kraft der galvaniſchen Elektricität, als Zerſetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müſſe, und daß man dadurch Subſtanzen in ihre weiteren Beſtandtheile zerlegen könne, welche ſich für die gewöhnlichen chemiſchen Mittel als unzerlegbar zeigen. Dieſen Anſichten gemäß ſtellte er im Laufe des Jahres 1807 Verſuche an über die Einwirkung der galvaniſchen Elektricität auf die Alkalien, und die erſte Mittheilung über ſeine Reſultate machte er in zwei Vorleſungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy verſuchte zuerſt, die Alkalien in der Weiſe zu zerſetzen, daß er auf ihre geſättigten Auflöſungen in Waſſer die galvaniſche Elektricität einwirken ließ. Unter dieſen Umſtänden wurde indeß nur das Waſſer zerſetzt. Er brachte hierauf in glühendem Fluſſe ſchmelzendes Kali in den Kreis der galvaniſchen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geſchmolzene Kali berührte, eine ſtarke Verbrennungserſcheinung dauernd ſtatthatte, gleichſam als ob hier eine ſehr verbrennliche Subſtanz fortwährend aus dem Kali ausgeſchieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geſchmolzenes Aetzkali enthalte keine fremdartige Subſtanz, namentlich kein Waſſer; in dieſer Meinung ſchloß Davy, die verbrennliche Subſtanz, welche ſich in dem letzten Verſuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herſtammen. Er ſuchte nun dieſe verbrennliche Subſtanz zu iſoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes feſtes Aetzkali zeigte ſich als Nichtleiter der Elektricität, und wenn er geſchmolzenes anwandte, ſo verbrannte die geſuchte Subſtanz gleich bei ihrer Abſcheidung. Endlich verſuchte er ſchwach befeuchtetes Aetzkali anzuwenden, und darauf die Elektricität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zerſetzungsmittel einwirken zu laſſen, und nun nahm er an dem negativen Polardraht das Entſtehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Reſultate gab ihm Aetznatron unter denſelben Umſtänden. Mit den ſo erhaltenen Alkalimetallen ſtellte Davy ſeine erſten Verſuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Bereitung dieſer Subſtanzen vollſtändiger mitgetheilt haben; als das beſte Mittel, dieſelben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphtha (Steinöl).

Die Reſultate, welche Davy in den genannten zwei Vorleſungen

Kalium. Entdeckung.

(November 1807) mittheilte, wurden erst in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wissenschaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutschland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen sei, aus den fixen Alkalien metallische Körper auf galvanischem Wege darzustellen. Die bisher stets mißlungenen Versuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines sehr sicheren Forschers gaben diesem Gegenstande ein ungemeines Interesse, aus unseren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwissenschaftlichen wie die politischen Zeitungen sammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforscher des Continents beeilten sich, Davy's Versuche zu wiederholen. In Deutschland geschah dies zuerst durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Tihavsky und Bremser zu Wien im Januar 1808, zu derselben Zeit durch Gay-Lussac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere sich anreiheten. Alle diese bestätigten, daß unter der Einwirkung starker galvanischer Apparate aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen entstehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf diesem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forschen, auf andere Weise, als durch die galvanische Elektricität, sie zu gewinnen. Gay-Lussac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinstitut an, daß es ihnen gelungen sei, die Alkalimetalle durch rein chemische Mittel darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Aetzkali's mittelst Eisens. Eine genauere Beschreibung ihres Verfahrens veröffentlichten sie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwischenzeit von vielen Chemikern Versuche angestellt, die indeß keine befriedigenden Resultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelst anderer Substanzen, als durch Eisen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen suchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Lussac und Thénard bei ihren ersten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine schwarze Masse erhalte, welche, in Wasser geworfen, sich entzünde, und auch später noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Curaudau schon im April 1808 dem Nationalinstitut zu Paris mit, daß aus einer Mischung von kohlensaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in starker Hitze sich

Kalium. Entdeckung.

Alkalimetall entwickle. Seine Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt gefunden, doch zeigte sein Verfahren sich wenig ergiebig. Curaudau erhitzte das Gemenge in eisernen Röhren, und ließ das sich entwickelnde Alkalimetall an eisernen Stäben, die er in die Röhren brachte, sich condensiren. Trommsdorff und Bucholz wandten eiserne Retorten an, erhitzten darin das ätzende Alkali mit Kohle und Eisen, und sammelten das sich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbesserungen, welche später noch an der Darstellung der Alkalimetalle angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkalischem Flusse reducirt, sich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb sie, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickeln, entdeckte Vauquelin 1818. Doch hatte schon C. J. Geoffroy 1736 bei dem aus Spießglaskalk und schwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrausen in Wasser bemerkt, und daß auf diese Art ein wahrer Pyrophor dargestellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von Davy's Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrschte größere Unsicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob diese Substanzen als desoxygenirte oder als hydrogenirte Alkalien zu betrachten seien.

Ansichten über seine Constitution.

In seinen ersten Vorlesungen (November 1807) über die Zersetzung der Alkalien stellte Davy schon die Ansicht auf, daß die ätzenden Alkalien die Oxyde darstellbarer Metalle seien. (Dieser Ansicht gemäß schlug Davy schon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen Potassium und Sodium vor; Gilbert gab diese im Deutschen durch Kalium und Natronium wieder; statt des letzteren Wortes bediente sich zuerst Berzelius 1811 der kürzeren Bezeichnung Natrium.) Er gründete diese Ansicht darauf, daß ätzendes Alkali, wenn es nur so viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig sei, um es die Elektricität leitend zu machen, in dem Strome der galvanischen Säule geradezu in Metall und Sauerstoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerstoff unter Absorption dieses letzteren, und ohne etwas abzuscheiden, sich in ätzendes Alkali verwandle. Metallische Eigenschaften zeigen die Substanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenschaften der Metalle von Kali und Natron bestimmte

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkügelchens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkügelchens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkügelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2).

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Oxyde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hierfür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ätzenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Elektricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arcet's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ätzenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay-Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei; so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay-Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trocknem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall behandle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay-Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aetzkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme,

mit welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden solle. Im December 1808 machte Davy weitere Versuche über die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Lussac und Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlußfolgerungen widerlegen sollten; er gab hier die genauere Beschreibung der olivengrünen Substanz, welche Gay-Lussac und Thénard entdeckt hatten (des Amidkaliums) und des Rückstandes, welcher beim Glühen derselben bei abgehaltener Luft bleibt (des Stickstoffkaliums). Von dem letzteren schloß er, er enthalte Kalium, Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff, und die Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen desselben mit Wasser stattfinde, gehe durch Zerlegung des Wassers vor sich; nicht aber enthalte er noch unzersetztes Ammoniak, welches durch das zukommende Wasser nur frei werde.

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

Diese Verschiedenheit in der Ansicht über die Constitution der Alkalimetalle zwischen Gay-Lussac und Thénard einerseits und Davy andererseits dauerte während des Jahres 1809 fort; sie trug sich auf eine Menge anderer Ansichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was das Statthaben bestimmter Thatsachen angeht. Davy beklagte sich, daß Thénard und Gay-Lussac in die ganze Untersuchung auf eine Art eingetreten seien, als ob der Gegenstand noch von keinem Anderen bearbeitet worden sei, und daß sie von seinen Angaben ausschließlich die hervorhöben, an welchen sie etwas auszusetzen fänden. Die Meinung der französischen Chemiker über die Constitution des Kaliums gewann indeß dadurch eine Stütze, daß sie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) enthaltenen metallischen Stoff fanden, er bestehe aus Ammoniak und Wasserstoff, sei also hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Ansichten der Chemiker im Allgemeinen zu Gunsten der Davy'schen Meinung; so z. B. sprach sich Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Versuche Thénard's und Gay-Lussac's bekannt waren. Diese Letzteren verharrten in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo sie Beobachtungen über die Absorption des Sauerstoffs durch Kali- und Natronmetall mittheilten. Sie fanden, daß diese beiden Metalle mehr Sauerstoff in der Wärme aufnehmen, als nöthig ist, um sich in ätzende Alkalien zu verwandeln, und zwar ohne Wasserstoff dabei abzuscheiden; daß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in sauren Gasen, in Kohlensäure z. B., austritt, ohne daß man zugleich eine Bildung von Wasser oder von Wasserstoff wahr-

nimmt. Sie betrachteten es somit als nicht wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten sei, und traten der Ansicht bei, welche Davy von dem Anfang seiner Untersuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd. Es wurde hiermit ein Irrthum berichtigt, welchen Davy zuerst gehegt, und den nach ihm in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Alkalimetalle alle Chemiker begangen hatten, die Ansicht nämlich, daß diese Substanzen in Sauerstoff zu ätzenden Alkalien verbrennen. Davy gab zwar im November 1809 an, die so dargestellten vollkommen trocknen Alkalien zeichneten sich dadurch aus, daß sie kein Wasser anziehen, allein er hielt sie dessenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ätzenden Alkalien enthaltenen Oxyde. — Gay-Lussac und Thénard gaben gleich bei ihrer ersten Mittheilung die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Superoxyde an, und daß sie sich auch bei dem Glühen des Kali's und Natrons in Sauerstoffgas und bei dem Erhitzen der salpetersauren Salze bilden.

Wasserfreies Kali. Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt, daß in den glühend geschmolzenen ätzenden Alkalien doch noch Wasser enthalten sei. D'Arcet der jüngere suchte zuerst im Januar 1808 darzulegen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aetzalkalien noch nach dem Glühen einen fremdartigen Bestandtheil enthalten, was er dadurch angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewissen Quantität kohlensauren Alkali's enthalten ist, mehr Säure sättigen kann, als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen ätzenden Alkali's. D'Arcet äußerte bei seiner ersten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch beigemischten Substanz nicht mit Sicherheit habe bestimmen können, daß er aber glaube, ein Gehalt an Wasser sei hier sehr in Betracht zu ziehen. Zu derselben Zeit hatte sich auch Berthollet schon überzeugt, daß das glühend geschmolzene Aetzkali noch Wasser zurückhält. Die Quantität desselben bestimmten bald Gay-Lussac und Thénard und H. Davy genauer.

Was die Geschichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, so haben wir in dem III. Theile die des salpetersauren (Seite 219 ff.) und chlorsauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige historische Notizen über das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das Schwefelkalium hersetzen.

Ueber das Chlorkalium iſt hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochſalz nicht weſentlich verſchieden betrachtet wurde. Beſondere mediciniſche Eigenſchaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als sal febrifugum oder digestivum Sylvii bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als ſeine Beſtandtheile Salzſäure und Kali. Eine der frühſten Darſtellungsarten war die, den Rückſtand von der Bereitung des flüchtigen Laugenſalzes aus Pottaſche oder Weinſteinſalz und Salmiak aufzulöſen und kryſtalliſiren zu laſſen; dieſe Methode ſchreibt z. B. N. Lemery in der 3ten Ausgabe ſeines Cours de chymie (1681) vor, und bemerkt dabei: le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac. — Aus Pottaſche und Salzſäure bereitet, hieß jenes Salz auch sal marinum regeneratum; ſeltener wurde es als sal diureticum oder spiritus salis marini coagulatus bezeichnet. Von dem Kochſalz wurde es in chemiſcher Beziehung erſt unterſchieden, als die eigenthümliche Baſis des erſteren erkannt war. Chlorkalium.

Die Darſtellung des ſchwefelſauren Kali's läßt ſich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, ſofern die dem Iſaac Hollandus beigelegten Opera mineralia bereits die Vorſchrift enthalten, aus dem Rückſtande der Scheidewaſſerbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein beſonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert ſcheint Paracelſus daſſelbe arzneilich angewandt zu haben, wenigſtens wird es von Croll in ſeiner Basilica chymica (1608) mit dem Namen specificum purgans Paracelsi bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eiſenvitriols mit Weinſteinſalz dargeſtellt iſt; tartarus vitriolatus heißt es ſchon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinſteinſalzes mit Schwefelſäure bereitet iſt. Dieſen Darſtellungsweiſen fügte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eiſenvitriol durch Weinſteinſalz zerſetzt und das Filtrat abdampft, und das ſo bereitete Präparat hieß noch lange tartarus vitriolatus Tacheniauus. Glaſer, in ſeinem Traité de chymie (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf ſchmelzenden Salpeter bereiten; durch Zuſatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Miſchung aus ſalpeterſaurem und ſchwefelſaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterſchieden wurde; durch Zuſatz von mehr Schwefel ſtellte Glaſer Schwefelſaures Kali.

Schwefelſaures Kali.

ſchwefelſaures Kali dar, welches ſo zubereitet nach ihm sal polychrestum Glaseri genannt wurde. Glauber erhielt daſſelbe Salz als Rückſtand bei der Deſtillation des Salpeters mit Vitriolöl; das ſo erhaltene hieß nitrum vitriolatum. Der Holſtein-Gottorp'ſche Leibarzt Georg Buſſius verkaufte ſeinem Fürſten 1673 das alte Verfahren von Iſaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das ſo zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen panacea holsatica oder arcanum holsteiniense.

Das ſchwefelſaure Kali war eine der erſten chemiſchen Verbindungen, deren nähere Beſtandtheile erforſcht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenoſſen kannten ſeine Zuſammenſetzung. Als eine der erſten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkaliſches und ein ſaures, nachgewieſen waren, hieß das ſchwefelſaure Kali ſeit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch arcanum oder sal duplicatum, oder panacea duplicata, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieſes Salz in ſeine Beſtandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine ſchwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariſer Chemikern mittheilen ließ: den vitrioliſirten Weinſtein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner löſen, ſo viel Mühe ſich auch St. F. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man dieſe Zerlegung mit ſalpeterſaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolſäure trenne ſich dadurch augenblicklich vom Weinſteinſalz. Pott zeigte dann 1737, daß auch ſalpeterſaurer Kalk ſtatt der Silberlöſung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

Saures ſchwefelſaures Kali.

Ueber die Entdeckung des ſauren ſchwefelſauren Kali's habe ich ſchon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium (Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali ſcheint ſchon frühe verſucht worden zu ſein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darſtellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem nitrum der Alten (unreinem fixen Alkali) ſagt er: frequenter liquant cum sulphure coquentes in carbonibus, und: sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trocknem Wege kommt bei den arabiſchen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel ſich in Aetz-

lauge auflöſt (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in ſeiner Alchymia des Zuſammenſchmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trocknem und auf naſſem Wege, ſcheint Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der ſchon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient ſich dieſer Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache ſpricht. Libavius giebt in ſeiner Alchymia (1595) nur für die Auflöſung des Schwefels in wäſſerigem Alkali eine Vorſchrift, läßt aber die ſo gewonnene Schwefelleberlöſung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquuntur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Beſtimmt kannte die Auflöſung des Schwefels in kochendem wäſſerigen und in ſchmelzendem trocknen Alkali Boyle, in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in ſeinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685). Schwefelkalium (Schwefelleber).

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelſäure mit Laugenſalzen durch Glühen mit Kohle ſich zerſetzen und röthlich werden; Glauber beſchreibt bereits in ſeiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. ſ. w., daß man aus Glauberſalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abſcheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das ſchwefelſaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derſelben ſeiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in ſeinem Specimen Becherianum (1702) drückt er ſich darüber aus: Alcali adhibitum erat pro acido ligando: hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenſchaften der Schwefelleber erwähnt Baſilius Valentinus zuerſt, daß ihre Auflöſung Silber ſchwarz färbt, wenigſtens glaube ich, daß er ohne dieſe Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlöſung mit der Auflöſung des Schwefels in Oel zuſammengeſtellt hätte, welche letztere er deſtilliren läßt. Sehr unklar ſagt er in ſeinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Laugen geſotten und putrificirt, alsdann deſtillirt, das Waſſer geuß auf Ziegelſteine, welche erſt aus dem Ofen kommen, laß es in ſich ſaufen, das diſtillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-

Schwefelkalium (Schwefelleber).

nam«. Daß ſich Metalle in geſchmolzener Schwefelleber auflöſen, wußte Glauber, und ſagt in ſeiner Schrift de natura salium (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, ſondern auch alle Steine und Beine, ja ſelbſt die Kohlen«. Daß ſich Spießglanz in Schwefelleber auflöſt, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlöſung das Silber ſchwärzt. Von einer ſehr ſchwefelreichen Schwefelleber ſagt Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von dieſem überſättigten geſchwefelten Salz, ſoviel man nun will, fließen« (ſchmelzen) »läſſet, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Queckſilber) ſeye, darein wirft, ſo solviret es ſich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »miſchet, als es eben vor ſich halten kann, und ſodann die Metalle dergeſtalt damit tractiret, ſo greifet es ſolche äußerſt wenig oder gar nicht an«. — Daß ſich in Schwefelleberlöſung an der Luft allmälig Schwefelſäure bildet, hatte ſchon Mayow, in ſeinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669), bemerkt.

Ueber die Conſtitution der Schwefelleber ſcheint man die am nächſten liegende Anſicht ſchon ſehr früh gehabt zu haben, dieſer Körper ſei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich ſie erſt bei Stahl klar ausgeſprochen. In dem Specimen Becherianum (1702) definirt er: Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum; in ſeiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er ſie auch ſulphurirtes Alkali oder geſchwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogiſtontheorie halten ſich viel dabei auf, wie das Alkali ſich mit dem (vermeintlich aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehenden) Schwefel vereinige, ohne ſein Phlogiſton zu verjagen. Boerhave erklärt ſich den Vorgang in ſeinen Elementis Chemiae (1732) folgendermaßen: Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiſton) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans. (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelſeife.) Auch bei den erſten Antiphlogiſtikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogiſtiſchen

Nomenclatur (1787) erhielten sie die Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zersetzt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Oxyde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Vauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay-Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber.

Schwefelkalium. (Schwefelleber).

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen.

Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als nitrum beschrieben.

Kohlensaures Natron. Früheste Kenntniß desselben.

Ueber das nitrum der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

welcher hauptſächlich über die Eigenſchaften des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenſchaften einfach dadurch zu erklären ſuchten, der Salpeter der Alten ſei noch etwas beſſer geweſen, als der unſrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Hardouin. — Wir wollen die Eigenſchaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in ſeiner Schrift über die Arzneiſtoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen beſprochen hat, von folgenden Subſtanzen nach einander: *περὶ ἄνθους ἁλός* (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt dieſen Körper eben ſo florem salis), *περὶ νίτρου* (vom Nitrum), *περὶ ἀφροῦ νίτρου* (über den Schaum des Nitrums, spuma nitri ſagt Plinius wieder in wörtlicher Ueberſetzung), ſodann über gebrannten Weinſtein, gebrannten Kalk, Gyps und Aſche vom Weinſtock. Er ſpricht alſo von den alkaliſchen Subſtanzen in Einer Zuſammenſtellung. — Plinius ſpricht von den drei erſteren Subſtanzen gleichfalls in dem Abſchnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzeſten iſt Dioskorides über die von ihm ausſchließlich als *νίτρον* bezeichnete Subſtanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χρόαν, κατατετρημένον, οἱονεὶ σπογγῶδές τι· τοιοῦτον δέ ἐστι ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικήν.* (Vorzuziehen iſt das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe iſt, löchrig, ſchwammig. So iſt das von den Bunern [*Βουνῶν* iſt ein Wort, über deſſen Bedeutung man ungewiß iſt; nach Plinius wohnte in Illyrien eine Völkerſchaft dieſes Namens]. Es hat eine metaſynkritiſche Wirkung.) Plinius beginnt ſeinen Bericht über das nitrum damit, daß er ſagt, es unterſcheide ſich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meiſten nichts Rechtes über das nitrum wiſſen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzaſche gemacht (vergl. bei Pottaſche Seite 5), das beſte und meiſte aber komme aus Macedonien, wo ein lacus nitrosus ſei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufſchwimme. Mehreres, aber ſchlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochſalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nilwaſſer, zur Bereitung des Kochſalzes Meerwaſſer anwende. — Dies Alles läßt ſich ſehr wohl verſtehen, wenn man annimmt, das nitrum ſei Soda oder Pottaſche ge-

weſen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyriſche Pottaſche, Plinius ſpricht von den Natronſeen, und erzählt einen falſchen Bericht nach, worin ſtatt des Waſſers aus den ägyptiſchen Natronſeen Nilwaſſer genannt wird. Nur für Soda konnte die künſtlich gewonnene Pottaſche ausgegeben werden. Ueber das nitrum der Alten.

Ganz daſſelbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Subſtanz berichtet, die bei ihm als ἄνθος ἁλός, bei Plinius als flos salis bezeichnet wird. Ἁλὸς δὲ ἄνθος καταῤῥεῖ μὲν τῷ Νείλῳ ποταμῷ· ἐφίσταται δὲ λίμναις τίσι, ſagt der erſtere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; ſie ſchwimmt aber auch auf einigen Gewäſſern). Daſſelbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, flos salis ſei von dem gewöhnlichen Salze ganz verſchieden. Der Schaum des nitrum, ἀφρὸς νίτρου, spuma nitri, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Ausſage mit dem nitrum gleiche Eigenſchaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beſte Sorte nitrum.

Es ſtellt ſich klar heraus, daß nitrum, flos salis und spuma nitri verſchiedene Arten Einer Subſtanz oder mindeſtens im höchſten Grade ähnliche Subſtanzen waren; als charakteriſtiſche Eigenſchaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel laſſen, werden folgende angegeben.

Zuerſt, daß das nitrum kein Salpeter war, beweiſt Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein beſonderes Verhalten zeigt; igni non exsilit nitrum, das nitrum zerkniſtert nicht im Feuer, ſagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerkniſtern des Kochſalzes bekannt war, allein die Feuererſcheinung, welche hätte beobachtet werden müſſen, wenn nitrum Salpeter geweſen wäre, hätte ſicher Erwähnung gefunden.

Dem nitrum wurde manchmal Pottaſche ſubſtituirt, mit welcher alſo das erſtere gleiche Eigenſchaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß nitrosus bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkaliſch ausdrücken; z. B.: Cinis (faecis vini, gebrannter Weinſtein) nitri naturam habet easdemque vires, oder: Cremati roboris cinerem nitrosum esse, certum est. Deshalb ſind aquae nitrosae bei den Alten nicht als ſalpeterhaltige Waſſer, ſondern als alkaliſche zu verſtehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als flos salis und als nitrum benannten Subſtanzen fühlten (in Waſſer gelöſt) ſich fettig an. Dioskorides ſagt, das ἄνθος ἁλός ſei vorzuziehen, wenn es ὑπολίπαρον, etwas fett, ſei; Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

dasjenige ſei das beſte, welches ſich wie Oel anfühle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenſo ſagt er von dem nitrum, ſeine fettige Beſchaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anfühlen wurde ſogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, easdemque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieſelbe Eigenſchaft, ſich fettig anzufühlen, welche den ätzenden Alkalien noch in weit höherem Grade zuſteht, leitete noch ſiebzehn Jahrhunderte ſpäter zu der Annahme eines beſonderen Beſtandtheils in ihnen, welchen man faſt ebenſo bezeichnete, wie Plinius in ſeiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Anſichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteriſtiſchen Eigenſchaften des nitrum ließen ſich durch Behandlung mit Kalk verſtärken, ſo daß man hierdurch verfälſchtem nitrum die Wirkſamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt ſich ſo ſehr genügend; reine Soda löſt ſich vollſtändig und leicht, ſolche aber, die verfälſcht (mit erdigen Subſtanzen verſchlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirkſamer gemacht) wurde, nur theilweiſe, und iſt ätzend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet ſich mit Oel; die Salbenfabrikanten bedienten ſich nach Plinius des erſteren vielfach, wie dieſer irrthümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachſchreibt (*ἁλὸς ἄνθος μίγνυται καὶ ἐμπλάστροις καὶ μύροις εἰς χρῶσιν*). Ebenſo wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Ausſagen mit Oel verbunden angewandt, aber auch ohne Zuſatz von Oel brauchte man das nitrum in den Badeanſtalten (in balineis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confuſion in Beziehung darauf, wie ſich flos salis mit Oel verbindet, hat Plinius verurſacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: *ἔτι τὸ ἀκέραιον* [*ἁλὸς ἄνθος*] *ἐλαίῳ συναναίρεται μόνον· τὸ δεδολωμένον δὲ ἐκ μέρους καὶ ὕδατι* ſich beziehend) ſagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löſe ſich nur in Oel auf. Mit ihm in Uebereinſtimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle ſo ausgelegt, als ob

das ἄνθος ἁλός sich nur in Oel, und nur das verfälschte theilweise (so weit es verfälscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt, und wäre es richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was ἁλὸς ἄνθος sei, unmöglich. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die allerbestimmteste ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn untergelegt werden zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte ἄνθος ἁλός in Oel; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die beiden Ausſprüche sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war die einzige unter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die Griechen bekannt waren, welches sich mit Oel vereinigt, und das unreine löst sich allerdings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Satzfügung, in welcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne daß der Sinn vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zusammenfügen und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Angaben ist bei diesem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommenheit seiner Kenntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes nicht klar sein lassen konnte, sehr erklärlich.

Ueber das nitrum der Alten.

Als sonstige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende angegeben: Flos salis ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyptische (wie oben bemerkt, verfälschte) nitrum wird in verschlossenen Gefäßen verschickt, weil es sonst zerfließt (Aegyptium in vasis picatis [affertur], ne liquescat). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In Aegypten wird es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe der Küchenpflanzen (olera viridiora reddit, sagt Plinius, und der bald nach ihm lebende Apicius: Omne olus smaragdinum fiet, si cum nitro coquatur). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwefelleber, Seite 20).

Nach allem diesem war das nitrum wie der flos salis und die spuma nitri Nichts als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere gewesen zu sein, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung aus (Natron-) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus Holzasche aber immer als von einer Erkünstelung gesprochen wird. Nehmen wir dies an, daß das nitrum der Alten Soda oder Pottasche war, so erklärt sich Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf das Befriedigendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht werden, wurden schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

Ueber das nitrum der Alten.

(ſehr alkaliſche) Tabaksaſche als Zahnpulver benutzen, ſo wurde ſchon damals das nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (nigrescentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit, ſagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete nitrum nur kohlenſaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift ſchrieb, erwähnt deſſelben: Nitrum a Nitria provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Synesius, welcher zu derſelben Zeit lebte, ſtellt in ſeinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflöſung von nitrum mit der Auflöſung von gebranntem Weinſtein zuſammen: *τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προσεισήνεγκεν ὕδωρ νίτρου καὶ ὕδωρ φέκλης* (als Auflöſungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Waſſer von Nitron und das Waſſer von Weinſtein beigebracht).

Verwechſelung des Natrons mit dem Kali.

Die Soda war alſo, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein ſie wurde von der Pottaſche nicht als eine verſchiedene Subſtanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man dieſe beiden Alkalien für identiſch, höchſtens für unterſchieden als Varietäten, wie man auch das kohlenſaure Kali aus dem Weinſtein als verſchieden von dem aus Holzaſche bereiteten anſah. So ſagt Geber, außerdem auch noch den milden Zuſtand mit dem kauſtiſchen verwechſelnd, in ſeiner Schrift de investigatione magisterii: Sal Alcali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alcali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. ſ. w., und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorſchrift für die Bereitung des Aetzkali's. So verwechſeln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottaſche, und noch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) unterſcheidet ſie nicht, obgleich er ſehr wohl weiß, daß Salze verſchieden ſind, welche derſelben Säure und ſeiner Meinung nach demſelben Alkali ihre Entſtehung verdanken. Er hebt die Verſchiedenheit zwiſchen dem Glauberſalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-

men utrique nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden).

Verwechselung des Natrons mit dem Kali.

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz wurde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. Lemery meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alcali fixi. Erhitze man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glauberſalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochſalz.

ſo lange über dieſen Gegenſtand Nichts bekannt wurde, hatte die Unſicherheit in Bezug darauf, was eine chemiſche Verbindung eigentlich iſt, was man als ihre Beſtandtheile anzuſehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert, Bildung einer Verbindung ſei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Beſtandtheile nicht anzunehmen ſeien, Ausziehen eines Beſtandtheils ſei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht exiſtirt habe. Nach der Aufklärung dieſes Gegenſtandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Beſtandtheile, wurde auch der alkaliſche Beſtandtheil des Kochſalzes bald genauer erforſcht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerſt in dem Kochſalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verſchieden iſt, war Stahl. Die ausführlichſte Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet ſich in dem Specimen Becherianum (1702). Er ſagt hier: Nativum alcali (ſolches, welches nicht erſt durch Verbrennung entſtanden iſt) nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrinque prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat, 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pinguia etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.

Hiernach hat Stahl die Baſis des Kochſalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er ſcheint es im ätzenden Zuſtande geſehen zu haben, da er davon ſpricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochſalz mittelſt Schwefel- oder Salpeterſäure zu zerlegen (das Aetznatron erhielt er wahrſcheinlich durch ſtarkes Erhitzen des ſalpeterſauren Natrons) wird von den zunächſt folgenden Chemikern, welche die Unterſuchung der Kochſalzbaſis beſchäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weiſe an, wie man die Schwefel- oder Salpeterſäure von der Baſis, mit welcher ſie ſich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies Duhamel durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. Duhamel's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinsteinsalz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinsteinsalz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinsteinsalz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinsteinsalz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochſalz.

wie vorhin beweiſen auch hier, daß dieſer Niederſchlag nicht die Baſis des Glauberſalzes ſei. Er verſuchte dieſe Baſis von der Salzſäure zuerſt durch Erhitzen mit brennbaren Subſtanzen zu befreien, und glühte Kochſalz mit Kohle, Eiſenfeile und thieriſchen Subſtanzen, aber ohne Erfolg. Darauf ſchlug er einen anderen ſehr ſinnreichen Weg ein, der vielleicht auch ſchon von Stahl verſucht worden war, und in ähnlichen Fällen ſpäter noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochſalz in Glauberſalz, und ſuchte nun die Baſis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelſäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glauberſalz mit Kohle, und erhielt ein hepar sulphuris; dieſes zerſetzte er mit Eſſig, filtrirte den niedergeſchlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückſtand mußte die Baſis des Kochſalzes ſein, car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?

Er verſuchte darauf, die Baſis auf einem weniger umſtändlichen Wege darzuſtellen. Er behandelte alſo Kochſalz mit Salpeterſäure, bis es ganz in cubiſchen Salpeter verwandelt war. Dieſen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückſtand aus, und erhielt daſſelbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Subſtanz, welche er ſo dargeſtellt hatte, urtheilte er, ſie ſei ein Alkali, aber doch von dem Weinſteinſalz verſchieden. Von den Erden unterſcheide ſie ſich durch ihre Löslichkeit in Waſſer, und dadurch, daß ſie nicht durch Weinſteinſalz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß ſie kryſtalliſire, und daß ſie nicht zerfließe, ſondern im Gegentheil verwittere. Sie ſei dagegen identiſch mit dem (ägyptiſchen) Natrum und der (ſpaniſchen) Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochſalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die ſo nahe an der See wachſen, nicht auf einer Zerſetzung des Seeſalzes beruhen möge, ohne indeß damals ſchon ſie poſitiv zu bejahen. — Daſſelbe Alkali findet ſich indeß nach ihm auch in dem Borax, denn aus dieſem könne man mittelſt Schwefelſäure Glauberſalz machen, und Spuren davon habe er auch in dem Blut und in dem Urin entdeckt.

Dieſe ſchätzbare Arbeit von Duhamel war hier weitläufiger zu beſprechen, denn der Gang der Unterſuchung, den er einſchlug, iſt wirklich für die damalige Zeit ein ausgezeichneter. Es zeigt ſich dies namentlich, wenn man zuſieht, wie Chemiker, die zu den beſſeren Scheidekünſtlern ih-

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

rer Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblendet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechselung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandtheil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmälig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechselung der Krystall-

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Osburg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59); und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlensauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinsteins, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die Göttinger Societät als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches und mineralisches Alkali der Art nach, oder nur als Varietäten unterschieden seien, und in dem letzteren Falle die besten Mittel aufzufinden, das erstere in das letztere zu verwandeln.

Durch alle diese Arbeiten und durch die Berichtigung der hier angeführten falschen Behauptungen wurde die eigenthümliche alkalische Natur der Kochsalzbasis außer Zweifel gesetzt, und zugleich bewährte sich vollkommen, was schon Duhamel aufgestellt hatte, daß diese Basis mit der

durch Verbrennung von Seestrandpflanzen gewonnenen Soda identisch sei. Daß dieses Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottasche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte schon 1768 (in seinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabilischen Laugensalzes«) gefunden, daß aus einer Auflösung von Glaubersalz, die mit Pottasche vermischt wird, zuerst vitriolisirter Weinstein und dann mineralisches Alkali anschießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwasser, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erschien, hatte Cavendish damals schon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman setzte später in seiner Schrift über Wahlverwandtschaft diesen Punkt außer allen Zweifel. Natron.

Bevor wir in dieser Berichterstattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochsalz enthaltenen Alkali's einschalten.

Bei den Alten wurden kohlensaures Kali und Natron nicht als verschiedene Arten unterschieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlensaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit diesem übereinstimmendes Product erhielten, nannten diese alkalische Substanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch nitrum wiedergaben, und das Wort Natron, welches erst seit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich ist, hat hiervon seinen Ursprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlensaures Alkali. Auch die arabischen Schriftsteller bezeichnen dieses manchmal noch als Nitrum, häufiger aber als Kali. Nach der Meinung der meisten Sprachkundigen verstanden die Araber unter Kali oder Alkali zunächst die Pflanzen, durch deren Verbrennung sie die eben erwähnte Substanz erhielten, und dann auch diese selbst. Der Ausdruck Alkali selbst kommt zuerst in den (lateinischen Uebersetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daselbst findet sich zuerst, und wesentlich ganz dasselbe bedeutend, das Wort Soda gebraucht (vergl. Seite 28). Natrum, Kali und Soda bezeichneten also damals ganz dasselbe, fixes Alkali überhaupt; und die verschiedenen Namen bezeichneten nur verschiedene Varietäten, etwa so, wie man jetzt Weinsteinsalz und Pottasche unterscheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlensaure Alkali häufig als Bauracon oder Benennungen des Natrons und des Kali's.

Benennungen des Natrons und des Kali's.

Baurach bezeichnet; dieſen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerſt für ein unreines Natron anſah, und bei den Europäern führte er ihn ausſchließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieſelben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimiſch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechſelte, und daß man jetzt unter nitrum ſtets Salpeter, unter natrum kohlenſaures Alkali verſtand (vgl. die Geſchichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweiſe Kali und Soda; dieſe beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer daſſelbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Aſche von Binnenpflanzen und Weinſtein, ſeitdem die Chemie hauptſächlich von den Deutſchen, Engländern und Franzoſen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war alſo gewöhnlich Kali. Dieſer letztere Namen blieb auch der Pottaſche und dem Weinſteinſalz, als in der Kochſalzbaſis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, deſſen Verſchiedenheit von dem Kali darauf aufmerkſam machte, daß auch die Soda und das Natrum von dieſem verſchieden ſind. Kochſalzbaſis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieſes Alkali bis 1759 bezeichnet wurde; zu dieſer Zeit benannte es Marggraf als fixes mineraliſches Alkali, auf ſein Vorkommen in dem foſſilen Steinſalz hindeutend und im Gegenſatz zu dem Weinſteinſalz und der Pottaſche, die als fixes vegetabiliſches Alkali bezeichnet wurden. Dieſe Unterſcheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich dieſe Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung potassinum und natrum, welche man indeß meiſt auf die kohlenſauren Alkalien bezog; die franzöſiſchen Chemiker ſchlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur (1787) vor, die Namen Potasse und Soude auf die ätzenden gehen zu laſſen. Dieſelbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerſt Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

Vorkommen des Natrons.

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Exiſtenz in dem Kochſalz und dem Borax bewies, wie ſchon angeführt, Duhamel 1736; ebenſo, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die Salicornia 1762 der französische Chemiker Montet. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesäet werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte Duhamel schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versetzter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliqueseirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte Duhamel bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an Cadet, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst Kennedy zu Edinburg, der es 1797 in dem Basalt auffand. Klaproth bestätigte es; er, Vauquelin und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen des Natrons.

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrungsweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von Duhamel und nach ihm von Marggraf angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

Duhamel schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuscheiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. Marggraf verwandelte 1759 das Glauber-

Darſtellung der Soda aus dem Kochſalz.

ſalz mittelſt ſalpeterſauren Kalkes in ſalpeterſaures Natron, und dieſes erſt in kohlenſaures; H. F. Delius 1783 das Glauberſalz erſt in Schwefelnatrium und dieſes in ſalpeterſaures Natron. Die Verwandlung des Glauberſalzes in eſſigſaures Natron wurde noch mehrmals verſucht, ſo ſchlug Crell 1778 vor, die Zerſetzung mittelſt eſſigſaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinſten Eſſig nehmen könne, zu bewerkſtelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus eſſigſaurem Natron dargeſtellte Soda war indeß ſtets zu koſtbar. Hagen hatte deshalb ſchon 1768 angegeben, Glauberſalzlöſung mittelſt Pottaſche zu zerſetzen, wo zuerſt ſchwefelſaures Kali und dann Soda auskryſtalliſire.

Alle dieſe Angaben führten nicht zu dem Reſultat, Soda in ſolcher Menge und zu ſolchem Preiſe zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derſelben erforderte. Man wandte ſich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man beſſeren Erfolg erwartete; dieſe gingen darauf aus, das Kochſalz direct zu zerlegen.

Den erſten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochſalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlöſung durch Bleiglätte langſam filtrirt, werde zu Aetznatron und dies an der Luft zu Soda. Dieſe Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo ſie Bergman in ſeinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorleſungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde ſie zuerſt im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückſtand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieſes Verfahren nahm 1787 ein engliſcher Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seeſalz und Bleiglätte ſowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Achard 1784, ſprachen ſich gegen dieſe Methode aus, ebenſo wie noch zwei andere Verfahrungsweiſen, Kochſalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieſer nämlich mit, daß auf Eiſen, das mit Kochſalzlöſung befeuchtet iſt, nach einiger Zeit Soda efflorescirt, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochſalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege ſuchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrungsweiſe ſchrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochſalzlöſung

direct durch Pottasche zu zersetzen, wo bei dem Abdampfen zuerst Chlorkalium und dann Pottasche anschieße (welche Zersetzung übrigens Bergman schon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieser Methode gaben Meyer 1787 und Westrumb 1785. Alle diese Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und im Preise den der natürlichen nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen. Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Erst die gebieterische Nothwendigkeit, in welcher sich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von sehr geringer Thätigkeit bestanden damals in Frankreich, deren erste von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottasche gehemmt war, und alle Pottasche, die Frankreich selbst erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausschuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genauesten Angaben ihm mitzutheilen seien. Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufruf Folge leisteten, und die Grundsätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten sie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, schwefelsaures Natron durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle zu zersetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausschuß zur Prüfung ernannten Commission (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Giroud) für das zweckmäßigste erklärt, und ist das jetzt noch fast ausschließlich angewandte.

Was die Ansichten über die Constitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer seiner Verbindungen angeht, so verweise ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinsichtlich der Ansichten über die Constitution der Alkalien Gesagte, und auf die Geschichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in diesem Theil. Die Erforschung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand. Natrium.

Das doppelt kohlensaure Natron entdeckte V. Rose der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht krystallisirende einfach kohlen- Doppelt kohlens. Natron.

ſaure Natron für ebenſo geſättigt mit Kohlenſäure, wie das leicht kryſtalliſirende doppelt kohlenſaure Kali geſättigt ſei.

Schwefelſaures Natron.

Das ſchwefelſaure Natron beſchrieb zuerſt Glauber in ſeiner Schrift de natura salium (1658); er ſtellte es dar aus dem Rückſtande, welcher bei der Bereitung der Salzſäure aus Kochſalz mittelſt Vitriol oder Schwefelſäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als sal mirabile bezeichnete er es ſelbſt; sal mirabile Glauberi oder Glauberſalz nannten es ſeine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflöſende Kraft derſelben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 publicirt) außerdem verſichert, das als Glauberſalz bezeichnete Präparat ſei ſchon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hauſe Sachſen (welches viele chemiſche und alchemiſtiſche Proceſſe und Vorſchriften geheim hielt) bekannt geweſen. — Aus Salzſolen ſcheint das Glauberſalz im Großen am früheſten zu Friedrichshall im Hildburghauſiſchen bereitet worden zu ſein; das hier gewonnene wurde ſeit 1767 als sal aperitivum Fridericianum oder Friedrichsſalz verbreitet.

Salpeterſaures Natron.

Das ſalpeterſaure Natron iſt in der Beziehung hiſtoriſch merkwürdig, weil ſeine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Kryſtallgeſtalt weſentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterſcheiden zu laſſen. — Johann Bohn (geboren 1640, ſtarb 1708 als Profeſſor der Arzneiwiſſenſchaft zu Leipzig) ſpricht zuerſt deutlich von dem würfligen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswaſſers durch Deſtillation des Kochſalzes mit Salpeterſäure entſteht, in den Actis eruditorum 1683 und weitläufiger in ſeinen Dissertationibus chymico-physicis (1685). In der letzteren Schrift ſagt er: Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur; — — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent. Auch Boyle ſpricht von der Entſtehung würfligen Salpeters bei dieſer Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerkſam in ſeiner »ausführlichen Betrachtung u. ſ. w. von den Salzen« (1723): »Wenn man einen spiritum nitri von gemeinem Saltz abziehet, oder vielmehr den Saltz-spiritum dadurch herübertreibt, bis zur

völligen Trockne: das überbleibende Saltzweſen mit Waſſer zerläßt, und wieder beſcheidentlich kryſtalliſiret, ſo ſetzet es, zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Kryſtallen. Nicht von dem gemeinen Saltz; maſſen ſie auf Kohlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch ſonſten an Geſchmack ſich recht ſalpetricht bezeigen.«

Arfvedſon entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Laboratorium. Er fand es zuerſt im Petalit, dann auch im Spodumen und Lepidolith. In Mineralquellen fand es zuerſt Berzelius 1825, in dem Karlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Waſſer. Die rothe Färbung, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte C. G. Gmelin 1818. Lithion.

Geschichte der einzelnen Erden.

Die Geschichte der Erden im Allgemeinen, eine Uebersicht über die Entdeckung derselben und über die Ansichten hinsichtlich ihrer Constitution, ist im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das dort Mitgetheilte findet seine Vervollständigung in folgenden Angaben über die Untersuchung der einzelnen Erden.

Barytерde. Schwerspath.

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet sich von der des Schwerspaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, wegen seiner Eigenschaft, mit verbrennlichen Substanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Diese Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuster zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte sie 1602 einem dortigen Alchemisten Scipio Begatello und dem Mathematiker Maginus bekannt, welcher letztere durch Versendung vieler zubereiteter Leuchtsteine wesentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtstein lapis solaris; da das neue Präparat aber hauptsächlich zu Bologna angefertigt wurde, so erhielt es den Namen Bologneser oder Bononischer Stein. Daß man ihn durch Glühen des später als Schwerspath benannten Minerals mit verbrennlichen Substanzen (Eiweiß und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerst Peter Potier (latinisirt Poterius), ein französischer Chemiker, der aber in Bologna lebte, in seiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches diesen Leuchtstein liefert, wurde gleichfalls Bologneserstein oder Bologneserspath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum, Cronstedt unterschied es als eine besondere Spe-

cies, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was seine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwefelsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in den Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine, die durch Calcination mit Kohlen phosphorescirend werden, publicirte. Schwerspath.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Flußspathen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige Schwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse; diese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit fixem Alkali calcinirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths hielt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechselung des Schwerspaths mit dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich gar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogischen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »gesammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele die Baryterde entdeckt hatte.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Braunsteins, die er 1774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt enthielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich hatte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit Kohle und Alkali zersetzt werden könne; er stellte das salpetersaure und das salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zersetze, wohl aber alle schwefelsauren Salze und die kohlensauren Alkalien. Scheele wußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist; diese Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorgten Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu dieser Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger Weise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das Mineral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er für Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei. Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er schon in seiner Abhandlung über die Arsenikſäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angestellten vollständigeren Versuche 1779 in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerspath lasse sich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit fixem Alkali, wie schon Marggraf angegeben hatte, diesen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Baryterde wohl auch in Verbindung mit Kohlensäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman schon in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein diese Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlensaure Baryt bei dem Glühen keine Kohlensäure entwickelt, was doch von dem künstlich dargestellten angegeben war, und er betrachtete als Ursache dieser Verschiedenheit den Wassergehalt des letzteren. Prieſtley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpfe über ihn leitet.

Die Darstellung der Baryterde durch Glühen des salpetersauren Salzes schlugen Fourcroy und Vauquelin 1797 vor. Daß Baryterde aus ihrer wässerigen Auflösung in Krystallen anschießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den salzsauren Baryt versuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytsalze sogleich als Reagentien auf Schwefelsäure. Darauf, daß auch concentirte Salzsäure in salzsaurem Baryt einen Niederschlag hervorbringen kann, machte zuerst Weſtrumb 1790 aufmerksam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte sie Bergman als terra ponderosa, Schwererde. Aus der griechischen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieselbe Eigenschaft hin 1779 den Namen barote (βαρύς, schwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieses als Baryum bezeichnet; Clarke, Professor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 diesen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden schwer, das Baryum aber im

Vergleich zu den Metallen leicht sei; er schlug dafür den Namen Plutonium vor.

Bergman war in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) geneigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, seiner großen specifischen Schwere wegen, und weil die Auflösung seiner Salze durch Blutlaugensalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen 1786, diese Fällung rühre von einem Schwefelsäuregehalt des Blutlaugensalzes her. Auch Lavoisier fand es 1785 wahrscheinlich (in einer Abhandlung über die Wirkungen des Sauerstoffgasgebläses), daß der Baryt ein Metalloxyd sei, da er eben solche Erscheinungen, wie diese Oxyde, bei starker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte diese Ansicht. Ich habe hierüber bereits früher berichtet, sowie auch über die irrigen Versuche zur Darstellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Metallisation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erst, nachdem durch H. Davy 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und zugleich die Ansicht ausgesprochen worden war, auch die Erden seien sauerstoffhaltig. Die ersten Versuche, welche darüber (März 1808) bekannt wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk- und Thonerde, die mit Quecksilber in Berührung waren, durch die galvanische Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Wasser ähnliche Erscheinungen wie das Natriumamalgam zeigten. Mit der Kieselerde glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentschieden, ob nicht auch bei den ersteren Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erscheinung hervorgebracht habe. Auch Trommsdorff wollte sich zu gleicher Zeit von der Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Quecksilbers und der galvanischen Elektricität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius 1808), aus kohlensaurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus Metallkügelchen erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von Alkali als möglich zu; aus kohlensaurer Kalk- oder Talkerde erhielt er nichts. Constitution.

H. Davy selbst stellte im Anfange des Jahres 1808 viele Versuche an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zustande zu erhalten, jedoch ohne seinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unterwarf die Erden allein oder mit verschiedenen Zusätzen der Einwirkung der galvanischen Elektricität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Conſtitution.

die Erden mit Queckſilberoxyd gemiſcht anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es ſei dieſem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Queckſilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzuſtellen. Davy bereitete jetzt dieſe Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magneſiametall, und ſtellte durch Abdeſtilliren des Queckſilbers die Metalle ſelbſt im reineren Zuſtande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieſelerde glaubte er gleichfalls auf dieſe Weiſe Zerlegung bewirken zu können; die Reſultate waren indeß ſehr ungenügend.

Ueber die Verbindung der Baryterde mit Sauerſtoff.

Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerſtoff fähig ſind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgeſtellt worden. Humboldt ſuchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zuſtande das Vermögen haben, die Atmoſphäre zu zerſetzen, ihr den Sauerſtoff zu entziehen und den Stickſtoff rein zurückzulaſſen. Es ſei möglich, daß die Erden ſelbſt ſich hierbei mit dem Sauerſtoff verbinden, aber auch, daß ſie nur eine Oxydation des vorhandenen Waſſers veranlaſſen. Daß ſich Kohlenſäure bildet, wenn Dammerde mit atmoſphäriſcher Luft in Berührung iſt, hatte kurz vorher Theodor von Sauſſure bemerkt; daß der Sauerſtoff der Luft hierbei verſchwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Sauſſure widerſprach ſogleich Humboldt's Ausſage, und behauptete, der Sauerſtoff der Luft verſchwinde zwar, wenn ſie mit Erde, welche vegetabiliſche Subſtanzen enthalte, in Berührung ſei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons beſtätigte inzwiſchen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zuſammengeſtellt wurden. Auf dieſe vermeintliche Eigenſchaft der Erden, ſich mit Sauerſtoff verbinden zu können, ſtützte ſich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Waſſer, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verluſt an Sauerſtoff zu Stickſtoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Richtigkeit der Sauſſure'ſchen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'ſchen Behauptung ſich auch zugleich gegen die Sauerſtoffabſorption durch Erden ausſprach, und zur Unterſtützung ſeines Urtheils genaue Verſuche verſchiedener Beobachter zuſammenſtellte. — Nachdem Gay-Luſſac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Natron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thenard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Strontianerde.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Klaproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Kalkerde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aetzkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Aetzkalk.

Nach Dioskorides wird der Aetzkalk (ἄσβεστος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum völligen Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und den aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kaustischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aetzkalk. brannte Kalk ſei wirkſamer, wenn er friſch ſei und noch nicht durch Waſſer benetzt.

Theophraſt, um 300 vor Chr., ſagt ſchon in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), der Gyps (γύψος) ſei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar ſei ſeine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Waſſer benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerkleinere ihn, und rühre ihn mit Waſſer mittelſt Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er ſei ſogleich zu gebrauchen, denn er werde ſchnell feſt. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkſtein; Theophraſt ſelbſt ſagt, der Gyps ſcheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioskorides hebt nicht die Eigenſchaft des gebrannten Kalkes, ſich mit Waſſer zu erhitzen, beſonders hervor; doch muß er ſie gekannt haben, da ſich ſonſt die Benennung ἄσβεστος, ungelöſchter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich ſagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde ſich gleichſam mit Waſſer; mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis. — Die früheren Anſichten über den Unterſchied zwiſchen mildem und ätzendem Kalk haben wir ſchon im III. Theil, Seite 27 bis 42 beſprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Urſache dieſer Verſchiedenheit auffand.

Erkenntniß der Eigenſchaften der Kalkerde. Die Veränderung, welche der Kalkſtein durch das Feuer erleidet, daß er ätzend wird und ſich mit Waſſer erhitzt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichrere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erſt viel ſpäter aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflöſung in Säuren, z. B. in Eſſig, durch Schwefelſäure niedergeſchlagen wird, machte Boyle in ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675) aufmerkſam. Nach der Entdeckung der Kleeſäure 1776 prieſen ſie mehrere Chemiker als das beſte Reagens auf Kalkerde, während andere ſie als ein unſicheres Reagens anſahen, weil ſie bei Gegenwart ſtarker Säuren keinen Niederſchlag erhielten. Daß Kleeſäure bei der Mitanwendung des Ammoniaks den Kalk ſicher nachweiſe, zeigte Darracq (1801). Die rothe Färbung, welche der ſalzſaure Kalk der Flamme des Weingeiſtes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Ribbentrop.

Die Unterſcheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

ſchon im III. Theil, Seite 53, beſprochen; ebenſo wurden dort ſchon (S. 55 bis 60) und in dieſem Theile, S. 45 f., die früheren Anſichten über ihre Conſtitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlenſauren Kalk betrifft, ſo wurde ſeine Zuſammenſetzung zuerſt durch Black 1755 dargethan (vergl. die Anſichten über die Kauſticität des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Beſonders zu beſprechen ſind hier nur noch die Unterſuchungen über die Zuſammenſetzung des Kalkſpaths und des Arragonits. Kohlenſaurer Kalk.

Werner unterſchied zuerſt 1788 den Arragonit und den Kalkſpath wegen ihrer verſchiedenen phyſikaliſchen Eigenſchaften, und Hauy zeigte ſpäter, daß ihre Kryſtallformen unter einander vollkommen verſchieden ſind. Klaproth unterſuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlenſäure und Kalk in demſelben Verhältniß, wie im Kalkſpath; ebenſo Fourcroy und Vauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Urſache des Unterſchiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's ſchon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlenſauren Strontian enthalten, blieb unbewieſen, namentlich da Thénard gerade dieſen Beſtandtheil vergeblich aufſuchte; ebenſo wenig wurde die Verſchiedenheit durch Holme's Anſicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Waſſer, und dieſes verurſache ſein Zerſpringen in der Hitze und ſeine von denen des Kalkſpaths abweichende Eigenſchaften. Stromeyer ſuchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verſchiedenen Strontianiten ſtets auch einen Gehalt an kohlenſaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian unterſuchten Arragoniten dieſen Beſtandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Urſache der Verſchiedenheit des Arragonits vom Kalkſpath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig iſt, daß der kohlenſaure Kalk die Arragonitform annimmt, ſondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er kryſtalliſirt, zeigte G. Roſe 1839.

Daß der kohlenſaure Kalk in Waſſer, welches Kohlenſäure enthält, löslich iſt, entdeckte Cavendiſh 1767.

Chlorcalcium. Iſaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Deſtillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es sal ammoniacum fixum. Baſilius Valentinus ſpricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was ſich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des ſalzſauren Kalkes entſtehende Flüſſigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung oleum calcis gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflöſungen von ſalzſaurem Kalk und fixem Alkali beim Zuſammengießen coaguliren, beobachtete zuerſt der Italiener Franz Lana 1686; der Verſuch wurde lange als »das chemiſche Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geſchmolzene ſalzſaure Kalk phosphoreſcirend iſt, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'ſcher Phosphor bezeichnet.

Salpeterſaurer Kalk. Der ſalpeterſaure Kalk wurde zuerſt durch Chriſtoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latiniſirten Namen Balduinus oder Baldwin, Amtmann zu Großenhain in Sachſen) bekannt. Dieſer wollte zu alchemiſtiſchen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den spiritus mundi (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem ſie glaubten, es ſei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weiſen dienen. Unter verſchiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieſes Weltgeiſtes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflöſung von Kreide in Salpeterſäure, die er für ſehr wirkſam hielt, weil ſie die Feuchtigkeit der Luft raſch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn ſie vorher den Sonnenſtrahlen ausgeſetzt geweſen war. Dieſe Eigenſchaft des nach ihm lange als Balduin'ſcher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher und in einer eigenen Abhandlung Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, dieſen Phosphor nachzumachen, wie er in ſeinem (1716 publicirten) Laboratorium chymicum erzählt; auch Boyle war mit der Darſtellung dieſes Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur wurde es meiſt als Kalkſalpeter, Mauerſalpeter oder erdiger Salpeter unterſchieden.

Schwefelsaurer Kalk.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); cognata calci res gypsum est, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenae, qui sunt ad Salam, licet conspicere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur, drückt er sich in seiner Schrift de natura fossilium aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner Lithogeognosia (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und gypsum arte factum nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioskorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner Natural history of mineral Waters of Great Britain schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelſaurer Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenſo wie der Mörtel aus Kalk und Sand beſtehe. Die Vitriolſäure befindet ſich nach Macquer in dem Beſtandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Beſtandtheil des Gypſes hielt jedoch Macquer für verſchieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelſäure und Kalkerde beſtehe, durch Zerlegung des Gypſes mit Weinſteinſalz, und durch Vergleichung der Eigenſchaften des künſtlichen Selenits mit denen des Gypſes. Ganz daſſelbe bewies Lavoiſier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypſes mit Waſſer auf der Verwandlung des letzteren in Kryſtallwaſſer beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium ſcheint Fr. Hoffmann dargeſtellt zu haben, deſſen Demonstrationes physicae curiosae (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutſchland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneſerſtein zu einem Phosphor gemacht werden; beſtimmt ſagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Subſtanzen zu einem Leuchtſtein wird. Einen ſolchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Auſterſchalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das ſo dargeſtellte Präparat erhielt den Namen des Canton'ſchen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger ſie enthaltender Arzneien Anlaß, der magnesia alba und des Bitterſalzes.

Bekanntwerden des Bitterſalzes.

Das Bitterſalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew ſtellte es aus dem Waſſer der Epſomer Mineralquelle dar, und beſchrieb es in ſeiner Schrift de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu (1695). Aus jener Zeit ſtammen die Namen sal anglicum, engliſches Salz, Epſomſalz, sal catharticum für das Bitterſalz. Der Gebrauch deſſelben nahm zu, als man es bald auch in anderen engliſchen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moult ſtellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Waſſer von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewiſſer Engländer Hoy entdeckte, daſſelbe ſei in der Mutterlauge des Seeſalzes

enthalten, oder könne daraus durch Vermiſchung mit Eiſenvitriol erhalten werden. In Deutſchland gab zuerſt Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bitterſalz aus dem Sedlitzer Waſſer dargeſtellt wurde; er berichtet auch, daß ſchon damals dieſes Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Saidſchützer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Bekanntwerden der magnesia alba.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen magnesia alba oder Pulver des Grafen von Palma wurde ein von einem römiſchen Domherrn entdecktes Mittel verbreitet, deſſen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwiſchen dieſer Subſtanz und dem Braunſteine, der magnesia nigra, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erſtere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Profeſſor Valentini veröffentlichte 1707 in einer Dissertatio de magnesia alba, ſie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Dieſe Vorſchrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Profeſſor Slevogt die weiße Magneſia noch in anderer Weiſe bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies ſo dargeſtellte Präparat wurde auch als pulvis praecipitans nitrosus und magnesia nitri bezeichnet; als ein ſehr wechſelndes Gemiſch von kohlenſaurem Kalk und kohlenſaurer Bittererde hatte es höchſt unſichere mediciniſche Wirkung; daſſelbe war mit der Magneſia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) ſpricht dieſer von der Darſtellung und den Eigenſchaften der magnesia alba; aus der Salpetermutterlauge werde ſie auf trocknem Wege dargeſtellt durch Glühen, leichter auf dem naſſen Wege durch Präcipitation mittelſt Schwefelſäure oder fixen Alkali's. Er verwechſelt alſo hier den Gyps mit der unreinen Magneſia; obgleich er kurz vorher ſagt, die Magneſia unterſcheide ſich von dem Kalk, ſofern die erſtere mit Schwefelſäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derſelben Schrift ſtellt er mit der Magneſia aus der Salpetermutterlauge die Erde zuſammen, welche aus der Kochſalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerkſam, daß dieſe Erde auch in dem Bitterſalz enthalten ſei. Von dieſem letzteren Salze ſagt er noch in ſeiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwaſſer (1724), es beſtehe aus Magneſia und Schwefel-

Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

ſäure, denn durch Auflöſen der erſteren in der letzteren erhalte man ein Salz, welches dem Epſomer und Sedlitzer Salz vollkommen gleich ſei.

Fr. Hoffmann erkannte alſo, daß in der Mutterlauge des Salpeters, des Kochſalzes und in dem Bitterſalz dieſelbe Erde enthalten iſt; während er in Beziehung auf das Heilmittel magnesia alba einmal fälſchlich angiebt, daſſelbe könne auch durch Präcipitation mittelſt Schwefelſäure gewonnen werden, hebt er ſonſt öfters hervor, daß die Magneſiaerde mit Schwefelſäure ein lösliches Salz gebe. Er behauptet ausdrücklich, die Magneſia ſei vom Kalk verſchieden; in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum ſagt er: Haec subtilior differt a calce viva cruda et rudiori; — — est alcali longe tenerius et subtilius ipsa adusta calce. In ſeiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwaſſer bezeichnet er die Magneſia als eine alkaliſche Erde, welche dem Kalk ähnlich ſei; die Wirkungen des Bitterſalzes rühren nach ihm her a solidiori terreo-alcalinae indolis elemento, quod ad lapidis calcarii naturam accedit, und er wiederholt: Videmus, hanc terram (magnesiam) esse valde alcalinae naturae. — Er ſtellte übrigens auch ſchon die Magneſia reiner dar, indem er ſie aus dem kryſtalliſirten Bitterſalz durch Alkali ausfällte.

Die Aehnlichkeit der Bittererde mit der Kalkerde, die auch Hoffmann manchmal getäuſcht hatte, ließ noch viele andere Chemiker in den Irrthum verfallen, beide Erden als identiſch zu betrachten, während andere die Baſis der Magneſiaſalze mit wahrem Alkali verwechſelten. So glaubte Boulduc 1718 das Epſomſalz künſtlich bereiten zu können, indem er Alaun mit Kali behandelte, wobei ſich ſchwefelſaures Kali bildete, das er für jenes Salz hielt. Ebenſo wurde das Bitterſalz häufig für identiſch mit Glauberſalz gehalten, obgleich ſchon Fr. Hoffmann auf ihren Unterſchied aufmerkſam machte; wir haben bereits (S. 33 f.) berichtet, wie manche Chemiker die Baſis des Kochſalzes und die Bittererde mit einander verwechſelten. Neumann behauptete dagegen, die magnesia alba ſei nichts als Kalkerde, und gab Vorſchriften, ſie aus einer künſtlich dargeſtellten Mutterlauge (einer Auflöſung von Kalkerde in Salpeterſäure und Salzſäure) zu präcipitiren.

Die Verſchiedenheit der Magneſia (welche er durch Präcipitation aus dem Bitterſalz darſtellte) von der Kalkerde bewies endlich Black 1755. Als unterſcheidende Merkmale betrachtete er die verſchiedene Löslichkeit der ſchwefelſauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magnesia in Wasser. Zugleich entdeckte er die Bestandtheile der eigentlichen (durch kohlensaures Alkali niedergeschlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde bestätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollständigere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften. Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

Black bezeichnete diese Erde als Magnesia; in Deutschland brauchte man außer diesem Namen noch andere: Erde aus dem Bittersalz, Bittersalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde sie zuerst von Werner bezeichnet. Hinsichtlich der Ansichten über ihre Constitution und hinsichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in diesem Theil. Nachdem die Magnesia als ein Oxyd erkannt worden war, schlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magnesium dem Metall des Braunsteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magnesium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Existenz der Magnesia in Mineralquellen, in dem Seewasser und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochsalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand sie zuerst Marggraf 1759 in dem Serpentinstein, und gleich darauf auch im Speckstein, Amianth und Talk. — Diese Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 untersuchte, geglaubt, er sei eine glasartige Erde, die mit Gypserde stark gemischt sei. In seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeognosie (1754) hatte er nochmals Untersuchungen über den Talk und den Speckstein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorsauren Magnesia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Vauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelsäure beobachtete zuerst Westrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden kann, machte schon Bergman aufmerksam; die Existenz derselben wurde 1790 durch Fourcroy bewiesen.

Alaunerde.

Die chemische Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptsächlich von der Untersuchung aus, mit welcher Basis die

Alaunerde. Schwefelsäure in dem Alaun verbunden sei. Man fand diese Basis identisch mit einem Hauptbestandtheil der Erdarten, welche ihrer plastischen Eigenschaften wegen schon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Alaun; frühere Kenntniße über denselben. Viel Verwirrung herrscht in den Angaben, welche die Alten uns über die Substanz hinterlassen haben, die von den Griechen als στυπτηρία, von den Römern als alumen bezeichnet wurde. Sicher ist, daß unter diesen Namen ganz verschiedenartige Substanzen zusammengefaßt wurden, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Die vollständigsten Angaben sind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche schwerlich aus Autopsie kannten, was sie niederschrieben, und so wird die richtige Deutung ihrer Aussagen noch mehr erschwert.

Die Substanz, welche als στυπτηρία bezeichnet wurde, war bereits schon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet sich dieselbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der στυπτηρία an, sie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten ist, daß Dioskorides stets von der στυπτηρία als einer natürlich vorkommenden Substanz spricht, nicht als von einer durch Kunst darzustellenden.) Es gebe verschiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die στυπτηρία σχιστή (spaltbare, schiefrige), στρογγύλη (abgerundete, stangenförmige, stalaktitische), und ὑγρά (feuchte). Am besten sei die spaltbare; sie sei sehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchse übergehend, wie die, welche τριχῖτις (haarförmig, Haarsalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (στυπτηρία στρογγύλη) sei πομφολυγώδης (blasig oder traubig). Aus der kurzen Beschreibung der dritten Art läßt sich schließen, daß sie, obwohl als στυπτηρία ὑγρά bezeichnet, doch fest war, nur feucht anzufühlen. — Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Substanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterscheidet gleichfalls mehrere Arten alumen. In Cypern komme weißes und schwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieses bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit schwarzem alumen gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie sie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entstehe durch Auswittern aus dem Gestein (fit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsudantis natura). Was bei Dioskorides στυπτηρία ὑγρά

heißt, wird bei Plinius alumen liquidum genannt, und davon ein alumen spissum unterſchieden. Ob das erſtere verfälſcht ſei, erkenne man mit dem Safte des Granatapfels; das ächte Alumen färbe ſich damit ſchwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das alumen spissum werde durch Galläpfel gefärbt (alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla). Die ſpaltbare Varietät des alumen nennt Plinius alumen schiston, und er erwähnt gleichfalls, daß ſich an ihm jenes Haarſalz, die trichitis, bilde. Es entſtehe dieſe Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das iſt wohl chalcitis) etwas ausſchwitze und feſt werde (fit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus). Weiter ſei eine Abart des alumen diejenige, welche strongyle genannt werde. Von dieſer ſei zu verwerfen, was ſich leicht vollſtändig in Waſſer löſe. Beſſeres alumen dieſer Art werde auf Kohlen entwäſſert (coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat). Alaun: frühere Kenntniſſe über denſelben.

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptſächlich als adſtringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwiſchen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des erſteren, einen hölzernen Thurm feuerfeſt gemacht, indem er ihn mit alumen überſtrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die στυπτηρία oder das alumen laſſen ſich nicht wohl auf eine beſtimmte einzelne chemiſche Verbindung beziehen. Sie ſcheinen bald auf Alaunſtein oder Alaunſchiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Miſchung aus Alaun und Eiſenvitriol (Federſalz oder Haarſalz — Mineralien, deren Miſchung ebenſo unbeſtimmt zu ſein ſcheint wie die des alumen der Alten) gegangen zu ſein, bald auf unreinen Eiſenvitriol. Für die Annahme, daß manches alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinſtimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das alumen kam, Milo und die lipariſchen Inſeln genannt werden, wo der Alaunſtein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in ſtalaktitenförmigen oder traubigen Incruſtationen vorkommender Eiſenvitriol, wie denn wohl alles alumen eiſenhaltig war, und der zuſammenziehende Geſchmack nach Eiſenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an alumen betrachtet worden zu ſein ſcheint. So

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

bezeichneten die Alten die eisenhaltigen Wasser als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Diese Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Alaun in Mineralwassern für etwas sehr Gewöhnliches hielt; erst Fr. Hoffmann widerlegte diesen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen ist noch anzuführen, daß sie nach Isidorus von der Anwendung dieser Substanz zum Färben hergenommen ist; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt sich aus dieser Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Alaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Alauns stammt wahrscheinlich aus dem Orient, und bei den arabischen Schriftstellern finden wir über diesen Körper zuerst bestimmtere Nachricht. Aber auch bei diesen herrscht einige Verwirrung, sofern diejenigen, welche als Aerzte über den Alaun schreiben, alle ihre Angaben mit den Aussagen des Dioskorides über dessen unreine στυπτηρία in Zusammenhang bringen. Von dem Einfluß dieser Autorität war Geber freier, der den heutigen Alaun gut gekannt zu haben scheint. Er spricht von einem Eisalaun, welcher aus Roccha komme. Städte dieses Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrscheinlich ist es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Alaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche Edessa heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als Roccha bezeichnet wird. Den von dort kommenden Alaun lehrt Geber durch Umkrystallisiren reinigen, und auch gebrannten Alaun darstellen; Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, ist die Vorschrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in seiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er spricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Alaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach Geber kennen den Alaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Alaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Alauns breitete sich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieſer Zeit beſtand eine Alaunſiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlaſſen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication beſtand in dem Röſten des Alaunfelſes, in Auslaugen und Kryſtalliſiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Inſel Iſchia durch einen genueſiſchen Kaufmann Bartholomäus Perdix oder Pernix angelegt, und um dieſelbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenſtaat durch Johannes de Caſtro. Schon Baſilius Valentinus ſpricht von Alaunwaſſern, welche ſich an mehreren Orten Deutſchlands finden, und nachweisbar wurde in dieſem Lande im 16. Jahrhundert Alaun geſotten. In England geſchah dies zuerſt im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; frühere Kenntniſſe über denſelben.

Lange Zeit ſcheint man den Alaun von dem Vitriol nicht ſcharf getrennt zu haben; es weiſt darauf hin, daß noch bei den Schriftſtellern des 13. Jahrhunderts ſtets die alumina und vitriola neben einander als zuſammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen feſtgeſtellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewieſen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt ſein konnte. (Mehrere Stellen, die dieſes zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man ſcheint lange metallhaltigen Alaun als reinen betrachtet zu haben, und alſo darüber nicht klar geweſen zu ſein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht weſentlich iſt. Noch Agricola war in ſeiner Schrift de re metallica der Anſicht, der Vitriol ſei reicher an Erde, als der Alaun. Er ſagt von den Mineralien, welche nach dem Röſten Alaun und Vitriol enthalten: Ex his alumen et atramentum sutorium (Vitriol) confiunt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terreum. — Paracelſus unterſchied zuerſt richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Baſis; die Stelle, wo er ſich hierüber am deutlichſten ausſpricht, iſt im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte ſich jetzt, welcher Art die Erde ſei, die man als Baſis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelſäure im Alaun vergl. die Geſchichte des erſteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) Lange Zeit wird dieſe Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Unterſuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen.

Unterſuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen.

Unbeſtimmtheit dieſes Begriffes, als wegen der Erkenntniß beſtimmter Aehnlichkeiten zwiſchen der Baſis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius Alchymia (1595) der geröſtete Alaunſtein als calx bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Baſis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide ſei; in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſagt er, das alumen ustum habe alle Eigenſchaften, durch welche ſich die terrae calcariae im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin verſichert er, aus dem Vitriol könne Alaun gemacht werden, indem man ſeine Säure an Kreide binde: vitriolum creta praecipitari potest, ut omissa metallica sua substantia aluminosum evadat: und endlich drückt er ſich ganz beſtimmt aus: acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit. In ſeiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) ſagt er: »Was den Alaun betrifft, ſo ſcheint dasjenige Weſen, womit das ſchwefelichte Acidum zu dieſer mäßig ſauren und zu trockner cryſtalliſchen consistenz gereichlichen Vermiſchung gelanget, eine ſubtile, ſchlammichte Erde zu ſein. — — Es giebt auch die Kreide, mit dieſem acido vermenget, eine gleichmäßige alaunichte Art.« So ſagt auch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732): Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit (vergl. auch Theil III, Seite 308). Dieſe Anſicht wurde von den meiſten Schülern Stahl's angenommen.

Es waren inzwiſchen damals ſchon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Anſicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon Ettmüller ſagt in ſeiner Chymia rationalis ac experimentalis (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des Thons mit Schwefelſäure. Ebenſo ſagt Stahl in ſeiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten Thongefäßen, die der Einwirkung der Schwefelſäure ausgeſetzt geweſen ſeien, einen wahren Alaun gezogen. Fr. Hoffmann ſprach zuerſt aus, ihm ſcheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu ſein. In ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) ſagt er, die Säure ſei in den Vitriolen dieſelbe wie im Alaun, nur durch die Baſis ſeien dieſe Körper verſchieden; nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est; aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, bolaris sui generis videtur. — Cl. J. Geoffroy machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den Memoiren der Pariſer Akademie bekannt. 1724

gab er an, daß ſchlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolſäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Anſicht die Erde des Alauns kalkiger Natur ſein ſolle; er habe aber wahrgenommen, daß dieſe Baſis hauptſächlich in den thonigen Erden ſtecken müſſe, denn dieſe geben mit Schwefelſäure Alaun. Er zog aber aus dieſer Thatſache nicht die richtige Schlußfolgerung, ſondern 1744 meinte er, die Baſis des Alauns möge eine calcinirte vegetabiliſche oder thieriſche Erde ſein, weil er mit Schwefelſäure und gebrannten Knochen oder Holzaſche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in ſeiner Lithogeognoſie (1746), der Thon gebe mit Schwefelſäure Alaun; er nennt auch die Baſis dieſes Salzes eine thonichte Erde, ſcheint jedoch ihren weſentlichen Unterſchied von der Kalkerde noch nicht eingeſehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelſäure Alaun erhalten zu haben. Erſt Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verſchieden iſt, ſofern ſie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugenſalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieſelerde verbunden iſt. Er unterſuchte beſonders genau, welche Eigenſchaften die reine Alaunerde in Miſchung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Unterſuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen.

Hinſichtlich der Eigenſchaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß ſchon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelſäure gezogen und dann mit fixem Alkali niedergeſchlagen hatte, werde durch Glühen faſt unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetzkali löslich iſt, beobachtete zuerſt Klaproth 1789.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewieſen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrſcheinlich, daß dieſe Erde keine ſo einfache ſei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde ſei nur eine Abänderung der Kieſelerde. Cl. J. Geoffroy hatte ſchon 1746 behauptet, der Kieſel werde durch wiederholte Calcination in eine abſorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in ſeiner zweiten Fortſetzung zur Lithogeognoſie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieſelerde mit Kali geſchmolzen, zu einer alkaliſchen Erde werde, die ſich in mehreren Säuren löſe, und

Frühere Anſichten über die Entſtehung der Alaunerde aus Kieſelerde.

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

mit Vitriolsäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieselerde werde durch Kali so verändert, daß sie mit Schwefelsäure Alaun gebe. Baumé's Beweis schien besonders überzeugend; er schmolz Kiesel mit Kali zusammen, behandelte die Kieselfeuchtigkeit mit Schwefelsäure, und erhielt so Alaun. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Resultat erhalten wird, wenn man die Kieselfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieselerde herkommt, sondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieser Operation angegriffen wird. Scheele bewies seine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiserne Schmelztiegel anwandte; die so dargestellte Kieselfeuchtigkeit gab mit Schwefelsäure keinen Alaun. Doch erklärten sich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Ansicht; so Buffon 1778 in seinen Epoques de la nature, und noch 1784 Professor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweise dafür, daß die Kieselerde sich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererseits hielt es Baron 1760 für wahrscheinlich, daß die Alaunerde ein metallischer Kalk sei; sie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adstringirendem Geschmack, gerade so wie die Metallkalke, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erst viel später (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenschaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erst studirt werden, nachdem durch Oerstedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall selbst dargestellt worden war.

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Constitution dieses Salzes noch nicht vollständig erforscht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert setzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des schon damals gebräuchlichen Zusatzes von (gefaultem) Urin. Als Grund desselben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuscheiden. Der in jener Zeit dargestellte Alaun mußte also zum großen

Theil Ammoniakalaun sein. Noch Kunkel, in seinem Laboratorium chymicum (1716 veröffentlicht), sagt ausdrücklich, in dem Alaun sei flüchtiges Laugensalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Behauptung früherer Schriftsteller, aus dem Weinstein lasse sich durch Destillation bei Zusatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei dessen Bereitung Urin zugesetzt worden sei, und das flüchtige Salz stamme also nicht aus dem Weinstein, sondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man setze statt des Urins Pottasche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zusatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig sei es, sagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Krystallisiren zu bringen sei, wenn man nicht Pottasche oder ein anderes Alkali zusetze. Das sei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu sauer und auch mit einer schwefligen und fetten Substanz beladen sei, die das Krystallisiren hindere; der Zusatz von Alkali neutralisire die überschüssige Säure und absorbire die fette schweflige Beimischung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelsäure Alaun erhalten hatte, sprachen dagegen, ebenso wie später diese Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet ist, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelst Alkali's gefällt und durch langes Auswaschen gereinigt hatte, mit Schwefelsäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugesetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls so, die überschüssige Schwefelsäure müsse durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er sogar den Zusatz von Alkali zur Rohlauge als schädlich verwirft; man beabsichtige damit nur die überflüssige Säure zu sättigen, eine gewisse Fettigkeit wegzunehmen, und das Vitriolische abzusondern, aber das Alkali schlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere so die Ausbeute. Er schlug vor, statt des Alkali's reinen Thon zuzusetzen. — Daß eine überschüssige Vitriolsäure nicht die Ursache davon sein könne, daß die Rohlauge nur selten krystallisirten

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeström 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten ist. Gegen Engeström vertheidigte Bergman 1776 die ältere Ansicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiste Alaun Alkali in sich enthält, aber sie betrachteten dieses als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erst dann mit Schwefelsäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, schloß zuerst Lavoisier (bei Gelegenheit der Analyse einiger italienischer Mineralwasser, welche in den Pariser Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Basis des Alauns keine einfache Erde sei, sondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Diese Ansicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; so wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine schwefelsaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewiesen seinen wesentlichen Gehalt an Alkali erst Chaptal und Vauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß sich darin schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der ersteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlösung bei Zusatz alkalischer Substanzen würfelförmige Krystalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das schwefelsaure Natron könne nicht mit schwefelsaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pleß 1816 die Existenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete sich die Darstellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigte. Wir wollen seine Geschichte hier einschalten.

Schon Boyle spricht in seinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulverisirbar sei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit sich stark erhitze und sogar einige Feuererscheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Bestandtheile dieses Körpers nichts Genaueres an. — Die Darstellung des Pyrophors beschrieb zuerst Homberg 1711, nachdem

er schon 30 Jahre früher die Entdeckung desselben zufällig gemacht hatte. Pyrophor.
Ihn hatte damals eine vornehme Person ersucht, aus den Excrementen von Menschen ein geruchloses weißes Oel darzustellen; dieses Präparat figire nämlich das Quecksilber zum feinsten Silber. Homberg unterzog sich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darstellung des gewünschten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genossen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zusätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie destillirte, um ein farbloses Oel zu erhalten, befand sich auch Alaun; und wenn dieser angewandt worden war, entzündete sich mehrmals der Rückstand in der Retorte, als nach der Beendigung der Destillation die Vorlage abgenommen wurde. Diese Beobachtung vernachlässigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer untersuchte, unter welchen Umständen man ein Präparat erhält, welches erkaltet sich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorschrift, gleiche Theile frischen Menschenkoth und römischen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halse zu calciniren; statt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm sei wasserfreies Salz mit leicht entzündlichem Oel enthalten. Das wasserfreie Salz erhitze sich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Wasser) so stark, daß dadurch das leicht entzündliche Oel in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieses Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der passendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieser später auf jeden Körper übergetragen, welcher durch Berührung mit der Luft sich entzündet.

L. Lemery zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'schen Pyrophors der Menschenkoth entbehrlich sei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, spanischen Fliegen, Regenwürmern, Fleisch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Substanzen erhielt er guten Pyrophor, aber seine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er statt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darstellung verändere die brennbare Substanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieser und das noch vorhandene Brennbare entzünden sich durch die Erhitzung, welche die kalkartige Masse

Pyrophor. im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Suvigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glauberſalz, ſchwefelſaurem Kali und anderen ſchwefelſauren Salzen ſtatt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde ſich bei der Bereitung ſehr concentrirte Schwefelſäure und Schwefel; erſtere erhitze ſich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoiſier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung deſſelben die Schwefelſäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerſtoff.

In demſelben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entſtehe nur dann ein Pyrophor, wenn ſich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden ſei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müſſen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelſäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in ſauerſtoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor ſich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige ſich die entſtehende Schwefelleber mit Phlogiſton; dieſes werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde ſich mit ihrem Sauerſtoff zu Hitze. — Dagegen behauptete Göttling 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Subſtanzen, was Scheele in demſelben Jahre zu widerlegen ſuchte.

Prouſt beſtritt 1778, gegen Suvigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelſäure enthalten ſei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde ſich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlaſſe; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft ſei eine ſalpeterartige Säure, und auf der Zerſetzung dieſer durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung deſſelben.

Zwiſchen dieſen Theorien über den Pyrophor ſchwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derſelben und ihrer großen Affinität zum Sauerſtoff die Urſache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch dieſe Theorie genügende Erklärung für alle pyrophoriſchen Erſchei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert brauchte der Grieche Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde. Ultramarin.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurrum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung blauer Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Alaunerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und C. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegleb 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceilon versucht, Zirkonerde.

Zirkonerde. und als Bestandtheile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoxyd hauptsächlich aus einer neuen Erde bestehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemische Eigenschaften er genauer beschrieb. 1795 wies Klaproth diese Erde auch als einen Bestandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß diese beiden bisher meist für verschieden gehaltenen Mineralien einerlei Zusammensetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identisch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des letzteren Thonerde, Kieselerde, Kalkerde und Eisen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Vauquelin bestätigt, welche namentlich die französischen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zusammengesetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter untersuchten.

Ytererde. Die Ytererde entdeckte Johann Gadolin, Professor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der schwedischen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieses Minerals, und hielt einen Bestandtheil desselben für eine neue eigenthümliche Erde. Diese Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Vauquelin. Die neueren Untersuchungen darüber, daß, was man früher als reine Ytererde betrachtete, ein Gemenge verschiedener Körper ist, sind bekannt.

Beryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Vauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Heyer, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde sei, erkannte Vauquelin zuerst daran, daß die erstere mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterscheidende Reactionen. Dieselbe Erde fand Vauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieselerde und Thonerde als die wesentlichen Bestandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogische Identität des Berylls und des Smaragds hatte Hauy schon vorher entdeckt, und Vauquelin veranlaßt, die chemische Untersuchung beider Mineralien vorzunehmen. Vauquelin enthielt sich zuerst, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten ſie von ihrer Eigenſchaft, ſüß ſchmeckende Salze zu bilden, Glycinerde, zu Deutſch Süßerde (γλυκύς, ſüß). Die deutſchen Chemiker (namentlich Link 1799 und Klaproth 1800) verwarfen dieſe Benennung, weil noch andere Körper ſüße Salze bilden, und ſchlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieſer Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Cererde. Klaproth unterſuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Baſtnäsgrube bei Riddarhyttan in Schweden (dieſes war früher für Tungſtein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verſchieden davon erkannt, ſodann von Bergman für eine Verbindung von Kieſelerde, Eiſen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Beſtandtheil, welchen er von ſeiner Eigenſchaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Ochroiterde und das Mineral ſelbſt Ochroit nannte. Gleichzeitig unterſuchten daſſelbe Mineral Berzelius und Hiſinger, entdeckten gleichfalls den neuen Beſtandtheil, betrachteten ihn aber als ein Oxyd, deſſen Metall ſie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral ſelbſt Cerit, nannten; ſie fanden, daß verſchiedene Oxydationsſtufen dieſes Metalls exiſtiren. Klaproth trat dieſen Anſichten bei, nannte aber das Metall Cererium. Moſander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, ſind, gehören der neueſten Zeit an.

Thorerde. Ich habe ſchon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde anſah und als Thorerde bezeichnete, welchen er ſpäter als baſiſch-phosphorſaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (ſeitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterſchied, da ſie mehrere Eigenſchaften zeigt, welche der früher ſo benannten Subſtanz beigelegt wurden.

Kieſelerde. Die an Kieſelerde reichen Mineralien wurden ſchon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterſchieden. Ein

Kieſelerde. gemeinſamer Grundſtoff wurde in ihnen zuerſt während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine ſeiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, ſei in vorzüglicher Menge in den kieſelartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Unterſuchung dieſes hypothetiſchen Grundſtoffs, der im Deutſchen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten ſich unſere jetzigen Kenntniſſe über die Kieſelerde aus.

Verbindung derſelben mit alkaliſchen Subſtanzen. Als Kennzeichen der glasachtigen Erde werden ſchon im 17. Jahrhundert angegeben, daß ſie mit Säuren nicht aufbrauſe, im Feuer für ſich keine Veränderung erleide, aber mit paſſenden Zuſätzen zu Glas ſchmelze. Auf der letzteren Eigenſchaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieſelhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieſelerde mit baſiſchen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung ſchon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweiſe *). Als die eigentlichen Beſtandtheile deſſelben giebt ſchon Plinius Sand

---

Färbung des Glaſes. *) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glaſes im Allgemeinen Platz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geſchichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloxyden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius ſagt, das geſchätzteſte Glas ſei dasjenige, welches dem Kryſtall an Farbenloſigkeit am nächſten komme (vergl. die zunächſt angeführte Stelle). Gefärbt ſind die älteſten Gläſer, welche man unter den ägyptiſchen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca ſoll Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunſt, den Smaragd künſtlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophraſt (um 300 vor Chr.) gedenkt in ſeiner Schrift περὶ λίθων der Färbung des Glaſes durch Kupfer. In dem Anfange unſerer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüſſe ſehr oft erwähnt, und Plinius ſagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucentibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römiſchem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(oxydul), in grünem gleichfalls Kupfer (oxyd), in blauem vorzüglich Eiſen. Nach Klaproth war in dem letzteren fein Kobalt enthalten: H. Davy fand dieſes aber in allen von ihm unterſuchten antiken blauen Gläſern. Porta in ſeiner Magia naturalis (1567), Libavius in ſeiner Alchymia (1595) u. A. beſtimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er ſagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Kry- Verbindung derſelben mit alkaliſchen Subſtanzen.
ſtall (Bergkryſtall oder Kieſel) gemacht. Später machte Porta in ſei-

---

ſatz welcher metalliſchen Subſtanzen dem Glaſe beſtimmte Farben mitgetheilt werden können. Färbung des Glaſes.

Die Anwendung des Braunſteins zur Darſtellung farbloſen Glaſes ſcheint ſchon den Römern bekannt geweſen zu ſein (vergl. Braunſtein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einfluſſe desoxydirender Subſtanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in ſeinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topaſes die Vorſchrift, über das Gefäß, in welchem das Glas ſchmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenſtände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erſt Porta in ſeiner Magia naturalis 1567 und der unermüdliche B. Paliſſy in ſeiner Schrift de l'art de terre um dieſelbe Zeit.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in ſehr unbeſtimmten Ausdrücken, Cardanus in ſeiner Schrift de rerum varietate (1557); wo er die Eigenſchaften von Miſchungen unterſucht, ſtellt er das Glas dem Urin gegenüber; erſteres werde durch Hitze trübe, letzterer klar. Deutlich beſchrieb die Umwandlung des Glaſes in eine porzellanartige Maſſe zuerſt Réaumur 1739. Er nannte den entſtehenden Körper porcelaine par dévitrification, und ſchrieb zu ſeiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer ſollte dieſes Schwefelſäure aus dem Gyps ſein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiſton u. ſ. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerſt der Engländer Lewis in ſeinem Werke Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts (1763). Réaumur's Porzellan.

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch vitrum murrhinum genannt. Die vasa murrhina der Alten waren koſtbare Gefäße, über deren Subſtanz ſich die Alterthumsforſcher vielfach geſtritten haben. Nach einigen ſoll ſie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muſchel, nach anderen Obſidian, nach anderen Sardonix, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußſpath geweſen ſein. Der Gegenſtand ſteht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren hiſtoriſch-chemiſchen Werke aufgeſtellt wurde, daß die vasa murrhina aus Glas beſtanden haben. Dies ſoll beſonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung vitrum murrhinum vorkommt. Dieſer Grund beweiſt nichts; Rubin und (Berg-) Kryſtall beſtehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Kryſtallglas vorkommen. Daß die vasa murrhina Vasa murrhina.

Sect. I. Of the Nature of Sin.

1. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

2. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

3. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

4. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

5. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

6. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

7. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

8. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

9. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

10. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

11. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

12. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

13. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

14. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

15. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

16. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

17. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

18. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

19. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

20. Sin is a transgression of the law of God, 1 John iii. 4. Whatever is contrary to the will of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin. Whatever is not conformable to the law of God, is sin.

Alkali an die Stelle des ſeit Klaproth vorzugsweiſe angewandten ätzenden empfahl ſpäter wieder Gehlen, ebenſo den kohlenſauren Baryt an die Stelle des ſalpeterſauren. Die Vorzüge einer Miſchuug von kohlenſaurem Kali und Natron erkannte Mitſcherlich 1828. — Bleioxyd ſchlug zum Aufſchließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das Aufſchließen durch Fluorwaſſerſtoff 1823 ein.

Gelatiniren

Auf das Gelatiniren, welches manche kieſelhaltige Verbindungen mit Säuren zeigen, machte zuerſt der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit der Unterſuchung eines Zeoliths aufmerkſam; genauer unterſuchte das Eintreten dieſer Erſcheinung Bergman 1777 in ſeiner Arbeit über vulkaniſche Mineralien.

Uebergang der Kieſelſäure in eine lösliche Modification.

In den chemiſchen Vorleſungen, welche von Scheffer 1750 gehalten worden waren und die Bergman ſpäter (1775) veröffentlichte, wird angeführt, daß die Kieſelerde aus der Kieſelfeuchtigkeit durch Säuren gefällt werde, aber man müſſe den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen, denn wenn zu viel Säure zugegoſſen werde, ſo löſe dieſe die Kieſelerde wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaubten auch, die Kieſelerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere abſorbirende und in Säuren lösliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.). J. C. Meyer in Stettin berichtigte dieſe Angaben zuerſt (1775) dahin, daß die Kieſelfeuchtigkeit bei Auflöſung in ſehr vielem Waſſer mit Säuren überſättigt werden könne, ohne daß ſich Kieſelerde niederſchlage; dieſes trete erſt bei dem Abdampfen ein. Bergman beſtätigte dies in ſeiner Abhandlung von der Kieſelerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß ſich die friſch gefällte Kieſelerde leicht in Kali löſt.

Daß in manchem Quellwaſſer Kieſelerde aufgelöſt iſt, wies zuerſt Bergman 1770 in ſeiner Diſſertation über die Upſaler Quellen nach. — Den bedeutenden Kieſelerdegehalt der vulkaniſchen Quellen von Island fand zuerſt Black 1794.

Anſichten über ihre chemiſche Natur und Conſtitution.

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieſelerde für den Grundſtoff aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kieſelerde von den anderen Erden inſofern abweicht, als ſie gar keine neutraliſirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Tachenius behauptete in ſeiner Antiquissimae medicinae Hippocraticae clavis (1666), der Kieſel zeige eher ſaure Eigenſchaften, als die entgegengeſetzten; er verbinde ſich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

Kieselerde. Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kieselsaure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Achard behauptete 1779 in seiner Schrift: »Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine«, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlensäuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absetze.

So blieb die Natur der Kieſelerde unerforſcht. Lavoiſier meinte zwar in einer Abhandlung über die neue chemiſche Nomenclatur (1787) die Zeit ſei wohl nahe, wo die Kieſelerde als ein zuſammengeſetzter Körper erkannt werde; ohne jedoch beſtimmt anzugeben, welche Zuſammenſetzung er für ſie vermuthe (hinſichtlich ſeiner Anſicht über die Zuſammenſetzung der Erden überhaupt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meiſten Erden nachweiſen lernte, daß ſie aus Metall und Sauerſtoff beſtehen, nahm man dies auch für die Kieſelerde an, ohne daß man jedoch das in ihr enthaltene Metall im reinen Zuſtande erhalten konnte. H. Davy's Verſuche, die Kieſelerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Reſultate. In Verbindung mit Kohlenſtoff und Eiſen (durch Glühen von Kieſelerde, Eiſen und Kohle) erhielt das Silicium zuerſt Berzelius (1810); derſelbe lehrte 1823, es aus dem Fluorſiliciumkalium rein darzuſtellen.

Anſichten über ihre chemiſche Natur und Conſtitution.

Geschichte der einzelnen schweren Metalle.

Wir haben bereits früher, Seite 89 bis 174 des III. Theiles, die Ausbildung der jetzigen Ansichten über die Metalle im Allgemeinen abgehandelt. Mit welchen einzelnen Umständen die nähere Erkenntniß jedes Metalls verbunden war, soll jetzt angegeben werden. Bei diesen specielleren Angaben können wir es außer Acht lassen, in welcher Reihenfolge die Metalle entdeckt wurden, namentlich da eine Uebersicht in dieser Beziehung bereits im vorigen Theile, Seite 91 f., gegeben worden ist.

Titan. William Gregor (geboren 1762 in der Grafschaft Cornwall, gestorben 1817 zu Creed in England) hatte bereits 1789 in einem, bei Menachan in Cornwall vorkommenden und daher Menachanit genannten, Mineral ein neues Metall entdeckt, welches von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Unabhängig hiervon untersuchte Klaproth 1795 den Rutil (welcher bisher als rother Schörl mit verschiedenen anderen Mineralien verwechselt worden war), und entdeckte in ihm ein neues Metall, welches er als Titan bezeichnete. Bei einer späteren Untersuchung des Menachanits (1797) fand er, daß das von Gregor darin aufgefundene Metall gleichfalls Titan sei. Klaproth zeigte, daß der Rutil wesentlich aus einem Oxyd des Titans besteht, erhielt aber dieses Oxyd nicht vollkommen isolirt, sondern immer mit Kali und Eisenoxyd verunreinigt; erst Heinrich Rose stellte 1821 diese Verbindung rein dar.

Daß der Anatas wesentlich aus demselben Oxyd des Titans besteht, wie der Rutil, bewies Vauquelin 1802. Metallisches Titan in Hohofenschlacken entdeckte Wollaston 1822.

Tantal.

Das Tantal wurde zuerst durch den Engländer Hatchett wahrgenommen, welcher 1801 der Londoner Societät Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusets in Nordamerika vorlegte, in welchem er ein neues, von ihm Columbium genanntes, Mineral entdeckt zu haben glaubte. — Ekeberg *) stellte 1802 Untersuchungen über die Yttererde an, und fand diese als Bestandtheil eines schwedischen Minerals (des Yttrotantalits), welches außerdem ein neues Metall enthielt; dieses entdeckte er auch noch in einem anderen schwedischen Mineral (dem Tantalit). Ekeberg nannte das Metall Tantalum, theils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologischen Benennungen billige, »theils um auf die Unfähigkeit desselben, mitten in einem Ueberfluß von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen«; ebenso gab er den eben angeführten Mineralien die noch jetzt gebräuchlichen Namen. — Das Columbium sowohl wie das Tantal wurden in den nächstfolgenden Jahren nicht weiter untersucht, in den chemischen Lehrbüchern aber als verschiedene Metalle aufgeführt, bis Wollaston 1809 zu zeigen suchte, daß die von Hatchett und Ekeberg untersuchten Mineralien denselben eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, und daß also Columbium und Tantal identisch seien. — Das reine Tantalmetall stellte Berzelius zuerst 1824 aus dem Fluortantal-Fluorkalium mit Kalium dar; früher, seit 1815, wo Berzelius in Gemeinschaft mit Gahn und Eggertz eine größere Arbeit über die tantalhaltigen Mineralien publicirt hatte, war irrthümlich die niedrigste Oxydationsstufe des Tantals für dies Metall selbst gehalten worden. Bekannt ist, daß H. Rose in neuester Zeit das Tantal in einigen Mineralien von einem seither übersehenen Metall, dem Niobium, begleitet fand, welches nach Berzelius' Vermuthung Hatchett's Columbium ist.

Wolfram.

Die Erkenntniß des Wolframmetalls leitete sich ab aus der genaueren Untersuchung der als Tungstein und Wolfram benannten Mineralien.

*) Andreas Gustav Ekeberg war 1767 zu Stockholm geboren; sein Vater war Capitän in der schwedischen Marine. Er wurde zu Calmar erzogen und studirte von 1784 an in Upsala, wo er 1788 promovirte. Nach einem Aufenthalte in Berlin (1789) widmete er sich hauptsächlich der Chemie und wurde 1794 Docent dieser Wissenschaft zu Upsala, wo er 1803 starb. Er hat nur wenig publicirt; seine Mittheilungen sind fast alle mineralogisch-analytischen Inhalts.

Frühere Ansichten über Schreelit und Wolfram.

Der Tungstein (oder, wie er später benannt wurde, Scheelit) wurde früher allgemein den »weißen Zinngraupen« zugezählt. Daß dies irrig sei, erkannte Cronstedt, welcher dieses Fossil in seiner Mineralogie 1758 als Tungsten (zu deutsch Schwerstein) unterschied und ihn zu den Eisenerzen rechnete; nach ihm sollte dieser Stein bestehen aus Eisenkalk, der mit einer unbekannten Erdart innig verbunden sei. — Gleiche Unsicherheit herrschte über den Wolfram (lupi spuma heißt dies Mineral in Agricola's Schrift de natura fossilium). Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zählten die meisten Mineralogen auch dieses Fossil zu den Zinnerzen, und glaubten, in ihm sei außer Zinn noch Eisen und Arsenik enthalten; Wallerius zählte ihn zu den Eisenerzen, Cronstedt hielt ihn 1758 für eine mit wenig Zinn und Eisen vermischte Braunsteinart, J. G. Lehmann leitete 1761 in seiner »Probirkunst« aus seinen analytischen Versuchen die Folgerung ab, der Wolfram bestehe aus einer glasachtigen Erde, aus Eisen und wenig Zinn. Ein östreichischer Chemiker, J. G. Kaim, behauptete 1770 in einer Dissertatio de metallis dubiis, aus dem Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall gewonnen zu haben; seine Versuche erwiesen sich aber als ungenau, und sein vermeintlicher Wolframkönig hatte nichts mit dem eigentlichen Wolframmetall gemein (ebenso unsichere Resultate gaben Kaim's Versuche über vermeintlich aus Wasserblei, Braunstein und anderen Mineralien erhaltene Metalle).

Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen.

Scheele zeigte 1781 von dem Tungstein, daß er eine Verbindung aus Kalkerde und einer eigenthümlichen Säure sei; Bergman sprach sich in demselben Jahre dahin aus, diese Säure sei ein Metallkalk, wobei er sich hauptsächlich auf das große specifische Gewicht derselben, auf ihre Fällung durch Blutlaugensalz und auf ihr Vermögen, Glasflüsse zu färben, stützte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder Juan Joseph und Fausto d'Elhujar (unrichtig wurden sie öfters de Luyart geschrieben), daß in dem Wolfram dieselbe Säure wie in dem Tungstein enthalten sei, nur in jenem an Eisen und Mangan gebunden. Es gelang ihnen zugleich, das Metall aus dieser Säure, welche als Tungstein- oder Wolframsäure bezeichnet wurde, zu reduciren. Das Metall selbst wurde als Tungstein- oder Wolframmetall benannt, von deutschen Naturforschern (zuerst von Werner) bald nach seiner Entdeckung auch als Scheel.

Molybdän. Frühere Bedeutung des Wortes Molybdän.

Lange Zeit hindurch wurde das Mineral, in welchem man zuerst das Molybdän als ein eigenthümliches Metall erkannte (Wasserblei oder Molybdänglanz) mit anderen Fossilien verwechselt. Was bei Dioskorides Molybdän genannt wird, scheint vorzüglich Bleiglätte gewesen zu sein; es bilde sich in den Oefen, wo man Gold und Silber darstelle (reinige), auch komme es natürlich vor; allein die Kennzeichen, die von letzterem angegeben werden, sind ganz unbestimmt. (Die Bezeichnung Molybdän geht zunächst auf eine bleihaltige oder bleiartige Substanz; μόλυβδος, Blei.) Bei Plinius scheint unter Molybdän auch Bleiglanz verstanden zu sein. Est et molybdaena, quam alio loco galenam vocavimus, vena argenti plumbique communis, sagt er, beschreibt aber weiter die Eigenschaften, welche Dioskorides dem, was er Molybdän nannte, beilegte.

Bei den Alten also geht die Bezeichnung Molybdän unbestimmt auf verschiedene bleihaltige Substanzen, Bleiglätte, Bleiglanz, Bleierz im Allgemeinen. Später legte man die Bezeichnung zunächst dem Bleiglanz bei, und den Mineralien, welche, ähnlich wie dieser, abfärben. Man benannte diese mit dem griechischen Namen Molybdän oder Molybdoid, oder mit der lateinischen Uebersetzung Plumbago, oder deutsch, um sie von dem eigentlichen Blei zu unterscheiden, Wasserblei oder Reißblei. Diese Bezeichnungen trugen sich namentlich auf den Molybdänglanz und auf den Graphit über; auch das Schwefelantimon wurde damit verwechselt, wie man daraus schließen kann, daß das Reißblei in dem 16. Jahrhundert manchmal mit dem Namen des Schwefelantimons (stimmi, vergl. Theil III. Seite 290) belegt wurde; ebenso scheint der Braunstein nur wegen seiner abfärbenden Eigenschaften von Linné molybdaenum magnesii genannt worden zu sein. Die Verwechselung zwischen Molybdänglanz und Graphit dauerte lange fort; selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasserblei anstellte, hielt beide Mineralien noch für identisch; er zeigte eigentlich nur, daß darin kein Blei enthalten sei, urtheilte aber, das Wasserblei bestehe aus einer kalkartigen Erde, einigen Eisentheilchen und etwas Vitriolsäure. Der Schwede Quist behauptete 1754 von dem Wasserblei, es enthalte außer Eisen auch Zinn, vorzüglich aber Schwefel; auch er unterschied noch nicht das Wasserblei von dem Graphit.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Den Unterschied dieser beiden Mineralien bewies zuerst Scheele in einer Abhandlung über das Wasserblei (Molybdaena) 1778, und einer andern über das Reißblei (Plumbago) 1779 (über die letztere wurde Theil III.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Seite 290 berichtet). Scheele zerlegte das Wasserblei oder den Molybdänglanz mittelst Salpetersäure; er erhielt Schwefelsäure und eine eigenthümliche weiße Erde (Molybdänsäure), von welcher er annahm, sie bilde mit Schwefel das Wasserblei. Er erkannte, daß diese weiße Erde eine Säure sei; er nannte sie acidum molybdaenae. Scheele'n gelang es nicht, diese Erde zu metalliſiren. Bergman äußerte jedoch 1781, die Molybdänsäure möge ein Metallkalk sein, indem er sich auf die S. 78 bei der Wolframsäure angeführten Gründe stützte; und in seiner Sciagraphia regni mineralis 1782 berichtete er, Hjelm habe die Reduction der Molybdänsäure wirklich ausgeführt. Doch wurden die genügenden Versuche des letzteren erst um 1790 bekannt.

Das Gelbbleierz (gelben Bleispath aus Kärnthen) untersuchte zuerst Jacquin der Aeltere 1781; er ließ unbestimmt, mit welchen Körpern das Blei in ihm enthalten sei. 1790 wurde eine Analyse von Salzwedel publicirt, wonach der gelbe Bleispath Tungsteinsäure enthalten sollte, und nun hielt man allgemein dies Mineral für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Vanadium.

A. v. Humboldt theilte 1803 von Meriko aus an das französische Nationalinstitut die Nachricht mit, der dortige Professor der Mineralogie Del Rio habe 1801 ein neues Metall in einem Bleierz von Zimapan in Meriko entdekt, welches sich dadurch auszeichne, daß seine Salze im Feuer und in Säuren schön roth würden, weshalb es Erythronium (ἐρυθρός, roth) genannt worden sei. Collet-Descotils erklärte dagegen 1805 jenes Mineral für chromsaures Bleioxyd, und Del Rio trat selbst dieser Ansicht bei. 1830 entdeckte Sefström zu Fahlun in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, welches er Vanadium nannte, nach Vanadis, einem Beinamen der nordischen Göttin Freya. Berzelius hauptsächlich untersuchte die chemischen Verhältnisse des neuen Metalls. Wöhler fand, noch 1830, daß Del Rio's Entdeckung gegründet gewesen war, und jenes merikanische Bleierz vanadinsaures Bleioxyd ist.

Chrom

Der sibirische rothe Bleispath, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Chroms hinführte, scheint erst um 1766 bekannt geworden zu sein, in welchem Jahre J. G. Lehmann ihn in einem an Buffon gerichteten Sendschreiben de nova minerae plumbi specie crystallina rubra beschrieb. Ueber die Mischung dieses Minerals wurde längere Zeit nichts Sicheres bekannt, und selbst mineralogisch mochte dasselbe nicht gehörig festgestellt sein, da Pallas in seiner Reisebeschreibung anführt, der sibirische rothe Bleispath enthalte auch Schwefel, Arsenik und Silber. Vauquelin untersuchte dieses Fossil schon 1789 gemeinschaftlich mit Macquart, welcher es aus Sibirien mitgebracht hatte; sie glaubten darin Blei, Eisen, Thonerde und einen großen Sauerstoffgehalt (35 Procent) zu finden. 1797 nahm Vauquelin die Analyse dieses Minerals nochmals vor, und fand jetzt darin das Blei an eine eigenthümliche Säure gebunden, welche sich als ein Oxyd eines neuen Metalls erwies; dieses Metall erhielt den Namen Chrom (χρῶμα, Farbe), weil seine Verbindungen alle ausgezeichnet gefärbt sind. Gegen das Ende des Jahres 1797 wurden Vauquelin's Untersuchungen bekannt; gleichzeitig zeigte Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalls in dem sibirischen rothen Bleispath an.

Vauquelin stellte die Chromsäure (unrein), das grüne Chromoxyd und das metallische Chrom dar. Er entdeckte das Vorkommen dieses Metalls (1798) in dem Smaragd und in dem Spinell; in dem Serpentin wies es V. Rose der Jüngere 1800 nach. Im Chromeisenstein fand es zuerst Tassaert 1799; er hielt das Mineral für chromsaures Eisen, erst Laugier zeigte 1805, daß das Chrom als Oxyd darin enthalten ist und erst bei der Analyse in Säure übergeht.

Brandenburg, Apotheker zu Polotzk in Rußland, suchte 1812 und 1817 zu beweisen, daß es keine wahre Chromsäure gebe, sondern daß die Verbindungen, welche man bisher für chromsaure gehalten hatte, aus einem Metalloxyd, einem gelben Chromoxyd und einer der bekannten Mineralsäuren zusammengesetzt seien. W. Meißner, Apotheker zu Halle, und Döbereiner widerlegten ihn 1818.

Den Chromalaun erhielt zuerst, durch Zufall, der Graf A. Moussin-Puschkin (1800); er hatte Chromeisenstein mit Salpeter geglüht und sodann Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt; die (bei dem Filtriren durch das Papier oder sonst irgendwie chromoxydhaltig gewordene) Auflösung setzte Krystalle von Chromalaun ab.

Uran. Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eiſenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herſchel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi ſchlug in ſeiner Ueberſetzung von Macquer's chemiſchem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denſelben Beſtandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als deſſen Beſtandtheile Bergman Salzſäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranoxydhydrats) mit reducirenden Subſtanzen erhielt, für metalliſches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zuſammenſetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium unterſuchte, Arfvedſon (1822), Berzelius ſelbſt (1823), und welche Chemiker ſonſt über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranoxydul ſei, und das wahre Metall darſtellen lehrte.

Mangan. Braunſtein; Bekanntwerden u. Benennung deſſelben. Die Entdeckung des Mangans leitete ſich aus der Unterſuchung des Braunſteins ab. Dieſes Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteiſen verwechſelt. Nur durch dieſe Annahme läßt ſich wenigſtens erklären, wie Plinius, der wiederholt angiebt, daß man vorzüglich farbloſes Glas zu machen ſuche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch ſeine Ausdrucksweiſe, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunſtein gemeint iſt. (Mox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, ſagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glaſes berichtet hat.) Uebrigens unterſcheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er ſagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eiſen anzuziehen), mag vor-

zugsweiſe Braunſtein geweſen ſein. Mit geringerer Wahrſcheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius alabandicus heißt und von welchem dieſer ſagt: liquatur igni et funditur ad usum vitri, gleichfalls für Braunſtein erklärt. (In ſpäterer Zeit wird deshalb alabandicus manchmal zur Bezeichnung des Braunſteins gebraucht; auch die Bezeichnung siderites oder siderea, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunſtein bezogen.) Braunſtein; Bekanntwerden u. Benennung deſſelben.

Ueber den Urſprung des Wortes Magnet iſt nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von Magneſia, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von Magnes, als dem Namen deſſen, der zuerſt ſeine Wirkung auf Eiſen beachtet habe. Gewiß iſt aber, daß die früheren Benennungen für den Braunſtein mit denen für den Magnet identiſch waren. Später mußte man auf den Unterſchied des Magnets von dem Braunſtein aufmerkſam werden, und in Plinius' Unterſcheidung zweier Geſchlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als magnes oder magnesius lapis, der Braunſtein hingegen als magnesia bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen ſpricht von dieſem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in ſeinem Werke de mineralibus: Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam. Im 15. Jahrhundert kommt der deutſche Name Braunſtein vor; Baſilius Valentinus nennt in ſeinem letzten Teſtament »den Braunſtein, daraus man Glaß und Eiſenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eiſenerz (»oft verwandelt er« [der Eiſenſtein] ſeine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glaßköpff, haematiten, Braunſtein, Oſemund, Bolus, mit ſammt dem Rötelſtein und Eiſenſchaal, die alle noch des Eiſens Natur an ſich nehmen,« ſagt er in derſelben Schrift). Neuere lateiniſche Wörter möglichſt vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in ſeiner Schrift de re metallica den Braunſtein wie den Magnet, und hält auch beide für identiſch; wo er über die Glasbereitung handelt, ſagt er: Adjiciatur minuta magnetis particula; certe singularis illa vis nostris etiam temporibus, aeque ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit. Mehrere Schrift-

Braunſtein: Bekanntwerden u. Benennung deſſelben

ſteller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunſtein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italieniſcher Arzt, welcher in der erſten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein Speculum lapidum ſchrieb: Alabandicus — — est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati (gleichfalls italieniſcher Arzt, geboren 1541, geſtorben 1593) ſagt in ſeiner Metallotheca: Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magnonizet (ſoll heißen ſchwarz glaſirt) — — Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum suapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Cardanus ſagt in ſeiner Schrift de subtilitate (1553): Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo. So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganeſium hervorging, neben der älteren Magneſia in Gebrauch, und verdrängten allmälig die letztere (ſiehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptſächlichſten Anwendung des Braunſteins hergenommenen Benennungen sapo vitriariorum, savon du verre oder des verriers, Glasſeife und ähnliche ſind.

Anſichten über ſeine Zuſammenſetzung.

Aus dem Vorſtehenden iſt erſichtlich, wie der Braunſtein ſtets zu den Eiſenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen ſelbſt damals nur wenige theilten, beging Libavius in ſeiner Abhandlung de natura metallorum, wo er das Antimon mit dem Braunſtein verwechſelte, und ſelbſt das aus dem erſteren zu erlangende Metall Magneſia nannte.) Erſt Pott, welcher 1740 ſein »examen chymicum magnesiae vitrariorum, Germanis Braunſtein« publicirte, zeigte, daß das Eiſen nicht zu den Beſtandtheilen des Braunſteins gehört. Er ſtellte mehrere Manganſalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er ſchloß aus ſeinen Verſuchen, der Braunſtein beſtehe aus einer gewiſſen alkaliſchen Erde, welche der Alaunerde ſehr ähnlich ſei und aus den Auflöſungen des Braunſteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeſchlagen werde (es war das Manganoxydulhydrat), und aus einem zarten Phlogiſton, welches ſich aus der äußeren metalliſchen Farbe des Braunſteins und aus den Farben, die der Braunſtein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein blaulichweißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung.

Braunstein Ansichten über seine Zusammensetzung

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Beweise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbaren habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desoxydation erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganoxydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe.

Entdeckung des Braunsteinmetalls

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia)

Benennung [illegible]

Benennung des Braunsteinmetalls.

und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den ersteren leicht Verwechselungen veranlassen konnte, benannte man bereits den Braunstein ziemlich allgemein als Manganesium; so in der französischen, englischen und italienischen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterschieden. In der Nomenclatur, welche die französischen Antiphlogistiker 1787 aufstellten, wurde das neue Metall Manganesium genannt, aber ihre Anhänger in Deutschland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magnesium bei, und erst im Anfang des jetzigen Jahrhunders findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutschen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeschlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein vergl. Theil III. S. 202.

Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas.

Das oben Mitgetheilte ergiebt, wie alt die Anwendung des Braunsteins zur Bereitung farbloſen Glases ist. Die aus Mercati's und Carbanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß schon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunstein könne nicht allein das Glas entfärben, sondern auch färben. Porta, Libavius u. A. empfahlen ihn schon zu jener Zeit, um amethystfarbige Glasflüsse zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunstein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Ansichten, nach welchen man sich früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf Glas erklärte, waren hauptsächlich folgende. So lange man noch den Braunstein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenschaft, die Farben der Gläser wegzunehmen (so Westfeld 1767); Scheele war der Ansicht, die Farbe des gemeinen Glases rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er diese wegnehme, mache der Braunstein das Glas farblos und werde dadurch zugleich seiner Farbe beraubt (ebenso wie er phlogistisirt farblose Lösungen gebe). Recht künstlich war die durch einen Franzosen, Herrn von Montamy, in seinem Traité des couleurs pour la peinture en email 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glases durch Braunstein darauf beruhen sollte, daß dieser die dunkle Färbung des Glases vermehre; dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müsse also weniger gefärbt erscheinen. Dieser Erklärung stimmten mehrere seiner Lands-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und sinnreich. Bei mehreren der ersten Anhänger der antiphlogistischen Theorie findet man gleichzeitig die Ansicht ausgesprochen, der Braunstein entfärbe das Glas durch Oxydation der färbenden Substanzen.

Vorkommen des Mangans.

Scheele gab schon in seiner Abhandlung über den Braunstein (1774) an, der Hauptbestandtheil desselben sei auch in Pflanzenasche gewöhnlich enthalten. In demselben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheisenstein häufig Mangan enthält, und später (1781) suchte er den Gehalt des Gußeisens, Schmiedeeisens und Stahls an Mangan genauer zu bestimmen, ohne daß er aber zu richtigen Resultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eisen von Mangan zu trennen, bestanden darin, entweder über das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyd Salpetersäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit starkem Essig oder verdünnter Salpetersäure das Mangan aufzulösen, oder die Auflösung des Eisens und Mangans durch Blutlaugensalz zu fällen und durch vieles Wasser den Manganpräcipitat von dem eisenhaltigen Niederschlag zu trennen. Richter schlug 1791 zur Trennung das neutrale weinsteinsaure Kali vor, Vauquelin versuchte 1799 zur Trennung beider Metalle saures kohlensaures Kali, Klaproth brachte zuerst, nach Gehlen's Vorschlag, 1802 bernsteinsaures Natron zu diesem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hisinger fanden 1806, daß auch benzoesaure Salze dazu dienen können.

Trennung desselben vom Eisen.

Das schwefelsaure Manganoxydul stellte Scheele dar und unterschied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunsteins verwechselt hatten. So hielt Pott in seiner Lithogeognosie den Braunsteinvitriol für etwas dem Alaun sehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Westfeld in seinen »mineralogischen Abhandlungen« 1767; es war hauptsächlich diese Verwechselung, welche viele Naturforscher die Alaunerde als einen Bestandtheil des Braunsteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechselten mehrere Chemiker den Braunsteinvitriol mit dem Bittersalz; so findet man in Crell's Zeitschriften Abhandlungen von Ilsemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieser Irrthum begangen und in Folge dessen die Bittererde für einen Bestandtheil des Braunsteins angenommen wurde.

Schwefelsaures Manganoxydul

Daß der Braunstein phlogistisirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte schon Scheele, und gab damit zu der Erkenntniß Anlaß, daß verschiedene Oxydationsstufen des Mangans existiren. Diese verschiedenen Oxydationsstufen genauer zu unterscheiden, ver-

Oxyde des Mangans.

ſuchte zunächſt John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedſon. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerſtoff betrifft, ſo will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Manganſäure und Uebermanganſäure vorausgingen.

Manganſaures und übermanganſaures Kali (mineraliſches Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile ſeiner Schrift »Deutſchlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magneſia (des Braunſteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entſtehe dadurch eine Maſſe, welche aufgelöſt zuerſt purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er ſcheint alſo zunächſt übermanganſaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunſtein, ſo daß die geſchmolzene Maſſe eine anfänglich grüne Löſung gab. In einer anonymen alchemiſtiſchen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüſſel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfaſſer Jacob Waiz geweſen ſein ſoll) findet ſich folgende Stelle: »Im Piemonteſiſchen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche iſt grauſchwarz, das Glas wird davon purpur- und amethyſtfarb. Mit Salpeter geſchmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, iſt grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und roſenroth«. Als eine neue Beobachtung beſchrieb dieſelbe Erſcheinung Pott in ſeiner Abhandlung über den Braunſtein (1740), wo er angab, die Auflöſung ſei erſt grün, dann werde ſie blau und purpurroth, und ſie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung auf's Neue, wenn man ſie ſchüttle. Scheele machte gleichfalls bei ſeiner Unterſuchung des Braunſteins (1774) darauf aufmerkſam; er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflöſung des Braunſteins in Kali ſei eigentlich blau, in Kali fein ſuspendirter Braunſtein laſſe die Flüſſigkeit roth erſcheinen, die Auflöſung von Braunſtein in Kali ſei grün, wenn gelber Eiſenkalk zugemiſcht ſei. Die erſte Löſung der Maſſe, die aus rohem Braunſtein mit Salpeter zuſammengeſchmolzen iſt, ſei alſo wegen ihres Eiſengehaltes grün; ſo wie ſich das Eiſen abſetze, werde ſie blau; präcipitire man den Braunſtein, indem man die Löſung an der Luft Kohlenſäure anziehen laſſe oder eine andere Säure zuſetze, ſo müſſe nun die Flüſſigkeit roth erſcheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineraliſches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunſtein und Salpeter in Gebrauch; ſchon ſeit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganiſche Subſtanz, welche Farbenwechſel zeigt, als mineraliſches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher von

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde. Mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Oxydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen σανδαράχη und ἀῤῥενικόν oder ἀρσενικόν; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

jenes scheint nach seiner Beschreibung vorzüglich Auripigment, dieses Realgar gewesen zu sein; wenigstens giebt er von dem Arsenik an, das beste sei χρυσίζον τῇ χρόᾳ, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor τὴν κατακορῆ πυῤῥὰν, κινναβαρίζουσαν τὴν χρόαν, die gesättigt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemischer Beziehung berichtet er nur, man röste das Arsenik, indem man es in einem irdenen Geschirr erhitze, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenschaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entstehenden Körpers sagt Dioskorides nichts, ebensowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälschte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch schon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine bestimmte Kenntniß des weißen Arseniks oder der arsenigen Säure findet sich zuerst bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften wird dieser Körper von dem Schwefelarsenik nicht durch einen besonderen Namen unterschieden, sondern nur als sublimirter Arsenik bezeichnet; es scheint, daß Geber die arsenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarseniks und durch Auffangen dessen, was dabei sublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieser Sublimat sei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entstanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, sagt er in seiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterscheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arsenik citrinum et rubeum. Vollständiger unterschied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in seiner Abhandlung über den Arsenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift sich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte diese Schrift Avicenna zugeschrieben wird) gelben, rothen und weißen Arsenik, und macht auch auf die giftigen Eigenschaften des letzteren und seines Sublimats aufmerksam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arsenik ist allen abendländischen Alchemisten bekannt. Im 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus über den Arsenik im Allgemeinen in seiner »Wiederholung

des großen Steins der uralten Weiſen«: »In ſeiner Farbe iſt der Arſenicus weiß, gelb und roth; er wird ſublimirt für ſich ohne Zuſatz, und auch mit Zuſatz nach vielerlei Manier. Allein ſo er durch Saltz und den Martem (Eiſen) aufgetrieben wird, iſt er durchſichtig wie ein Kryſtall anzuſehen.«

Wie der Arſenik eine Bezeichnung für ein hypothetiſches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Frühere Anſichten über die chemiſche Natur des (weißen) Arſeniks

Ueber die Conſtitution des Arſeniks (wir müſſen dies Wort vorerſt noch in der unbeſtimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten ſehr lange viele Chemiker dieſelbe aber gleich irrige Anſicht, er ſei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es ſcheinen zu dieſer Meinung Beobachtungen an Schwefelarſenik geführt zu haben, und ſpäter die Wahrnehmung, daß der Arſenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So ſagt ſchon Geber, der Arſenik ſei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenſo Avicenna. Später gab man genauer an, der Arſenik beſtehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius ſagt um 1600 in einer Abhandlung de natura metallorum: Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro pauco et spiritu salis. N. Lemery meint in ſeinem Cours de chymie (1675): L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soulfre et de quelques sels caustiques. Ernſtlich beſtritt Kunkel in ſeinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arſenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich ſei. — Auch ſpätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arſenik ſeien ſalzartige Stoffe enthalten; namentlich ſchien ihnen die Auflöslichkeit deſſelben in Waſſer dieſes anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzſäure darin enthalten ſein; in Neumann's mediciniſcher Chemie (1749) iſt die Anſicht ausgeſprochen, er enthalte Schwefelſäure; der Bergrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in ſeinen Anmerkungen zu Baumé's Abhandlung vom Thon, in dem Arſenik befinde ſich eine mit Salz- und Vitriolſäure genau verbundene kieſelartige Erde.

Bekanntwerden des metalliſchen Arſeniks.

Früher erſcheint indeß auch ſchon die richtigere Meinung, der Arſenik ſei eine metalliſche Subſtanz, ſowie auch die Metalliſation des gemeinen Arſeniks ſchon lange bekannt iſt. In Geber's Schrift de fornacibus

Bekanntwerden des metalliſchen Arſeniks.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher ſich über die Bereitung dieſes Präparats, oder ob es wirklich reguliniſcher Arſenik war, nichts entſcheiden läßt. Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus Magnus von der Metalliſation des Arſeniks in ſeiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Baſilius Valentinus den Arſenik als eine Abart (einen Baſtard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Queckſilber und Antimon; »der Arsenicus iſt dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundſchaft zugewandt«, ſagt er in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelſus in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künſtlern in viel Weg verendert wird und verkert, etwan in ein metalliſch Arth,« und ebendaſelbſt nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metalliſch prepariert ſei«. Im 17. Jahrhundert ſchreibt N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) vor, reguliniſchen Arſenik durch Erhitzen von weißem Arſenik mit Pottaſche und Seife darzuſtellen. Becher betrachtet in ſeiner Physica subterranea (1669) den weißen Arſenik als etwas metalliſches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochſalz ſtecke, ſcheint Salzſäure verſtanden zu ſein, welche Becher in allen flüchtigen metalliſchen Subſtanzen annahm, ſo z. B. unrichtig im Queckſilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen; ſo nennt er auch das Queckſilber einen flüſſigen Arſenik, und betrachtet das Queckſilber und die Hornmetalle als Arſenikarten. — Den Arſenikkönig ſicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzuſtellen, lehrte zuerſt J. F. Henckel in ſeiner Pyritologia 1725. Dieſe Methode beſchrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upſaler Akademie für 1733 Beweiſe dafür gab, daß der reguliniſche Arſenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müſſe, deſſen Kalk der weiße Arſenik ſei. Dieſe Anſicht unterſtützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arſenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgeſetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Anſicht, der Arſenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arſenik wurde von nun an

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wenngleich noch einzelne Anſichten über die Conſtitution und die künſtliche Zuſammenſetzung des erſteren geäußert wurden, welche an Becher's und ſeiner Zeitgenoſſen Meinungen erinnern, ſo fanden ſie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkſchriften der Petersburger Akademie für 1782, Arſenik ſei Schwefel oder Salzſäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arſenik ſei der Geiſt des gemeinen Schwefels, aber durch Salzſäure oder das metalliſche Mittelſalz derſelben in ſeinen beſondern Zuſtand verſetzt.)

Vorkommen des Arſeniks.

Hinſichtlich des Vorkommens des Arſeniks wurden die älteſten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man ſchon früher Beobachtungen, welche auf einen Arſenikgehalt hätten ſchließen laſſen können; ſo ſagt Albertus Magnus in ſeiner Schrift de rebus metallicis von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung Marchaſita zuſammenfaßt (Kieſe im Allgemeinen), ſie enthalten zweierlei Subſtanzen, Schwefel, und ſodann eine andere Subſtanz, vermöge welcher ſie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; dieſe zweite Subſtanz hält er aber für etwas Mercurialiſches. Bekannter muß zu Baſilius Valentinus' Zeit der Arſenikgehalt vieler Erze geweſen ſein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung »Hüttenrauch« für den weißen Arſenik dafür ſpricht, daß man damals ſchon die bei dem Röſten arſenhaltiger Erze entweichende Subſtanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arſenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinſte im Handel vorkommende Malacca-Zinn beſtehe etwa zum achten Theile ſeines Gewichts aus dieſem Gift. (Schon E. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meiſten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arſenikaliſch zu ſein ſchien.) Marggraf's Methode, das Arſenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswaſſer, das mit Salmiak bereitet war, auflöſte. Blieb ein Rückſtand, ſo wurde dieſer als Arſenik betrachtet, und die Kryſtalle, welche ſich bei dem Abdampfen und Erkalten der Löſung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arſenik, denn auf Kupfer erhitzt machen ſie einen weißen Fleck und verurſachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben ſie einen Sublimat, der für Schwefelarſenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlaſſung, daß in Paris eine Commiſſion, beſtehend

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergeſetzt wurde, den Arſengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Reſultate wurden 1781 publicirt; auch ſie gaben zwar an, Arſenik gefunden zu haben, aber höchſtens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Beſorgniſſe, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beſeitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arſengehalt der meteoriſchen Maſſen wurde ſchon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteoriſchen) Eiſenmaſſe von Aachen Arſenik fand, was durch Stromeyer beſtätigt wurde.

Kennzeichen des Arſeniks.

Die Eigenſchaft des Arſeniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigſte Kennzeichen des erſteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und *περὶ χρυσοποιΐας πράξεις ἔννεα* (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) ſchrieb, iſt der erſte, welcher jener Eigenſchaft des Arſeniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt ſie gleichfalls; in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (medicina Venerem dealbans), Queckſilber und Arſenik; ſublimirter Arſenik mit Kupfer erhitzt färbe dieſes weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arſenik metalliſch darzuſtellen?) wohl erfahren ſei. Auch könne man den Arſenik zuerſt mit Silber verbinden und dann die Miſchung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (dealbat enim peculiose). Dieſe Eigenthümlichkeit ſcheint man aber ſehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße ſilberhaltige Kupfer geradezu für Silber; ſo meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in ſeiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarſenik (auripigmentum in album sublimatum) mit Kupfer verbinde und der Miſchung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zuſetze. Doch wußte ſchon Albertus Magnus, daß dieſe alchemiſtiſche Verwandlung des Kupfers in Silber nur ſcheinbar iſt, und daß in ſtarker Hitze ſich der Arſenik vom Kupfer trennt; arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis, iſt ſein Urtheil in der Schrift de rebus metallicis.

Andere Reagentien auf Arſenik wurden erſt ſpät geſucht, nachdem man ſich lange mit den trügeriſchſten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

oben angeführte Unterſuchung Marggraf's über den Arſengehalt des Zinns, und noch in den chemiſchen Werken um 1780 iſt als Kennzeichen einer ſtattgehabten Arſenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verſtorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arſenik in Subſtanz, der ſich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entſtehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen laſſe. Unter denjenigen, welche ſich zuerſt beſtrebten, den Arſenik mit größerer Sicherheit nachzuweiſen, iſt vorzüglich Hahnemann zu nennen, welcher in ſeiner Schrift »über die Arſenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arſenik, wo ſolcher zu vermuthen ſei, in Auflöſung zu bringen, und ihn hierin mittelſt Kalkwaſſer, Schwefelwaſſerſtoff und Kupferſalmiak nachzuweiſen. — Die längere Zeit hauptſächlich angewandte Methode, den Arſenik aus Theilen des menſchlichen Körpers durch Kochen derſelben mit verdünntem Kali in Auflöſung zu bringen, gab zuerſt V. Roſe der Jüngere 1806 an. Kennzeichen des Arſeniks.

Nachdem man den reguliniſchen Arſenik als ein eigenthümliches Metall anerkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie den weißen Arſenik als einen chemiſch unzerlegbaren Körper, das Arſenikmetall als die Verbindung deſſelben mit Phlogiſton. Daß ſich der weiße Arſenik mit wäſſerigen Alkalien verbinde, zeigte Macquer 1746 und 1748; er nannte die ſo entſtehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arſenikleber, was an die früheren Anſichten erinnert, wo man den weißen Arſenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieſer Verbindungen vergl. unten. Arſenigſ. Salze.

Später entdeckte man, der weiße Arſenik ſei nicht vom Phlogiſton gänzlich befreit, ſondern er könne noch mehr dephlogiſtiſirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntſchaft mit arſenikſauren Verbindungen läßt ſich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arſenikſäure ſelbſt darſtellen lernte. Schon Paracelſus erhitzte den weißen Arſenik mit Salpeter, und wandte das entſtehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. Libavius lehrte in ſeiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arſenik mit ſeinem doppelten Gewicht Salpeter gemiſcht nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Maſſe ſoll darin ſo ſtark erhitzt werden, ut instar butyri in lebete resideat; refrigeratum albescet. Auch van Helmont wußte, daß weißer Arſenik mit Salpeter Arſenikſäure und ihre Verbindungen.

Arſenikſäure und ihre Verbindungen.

zu einem feuerfeſten Salze vereinigt werden könne. N. Lemery beſchreibt in ſeinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arſenikſaurem und ſchwefelſaurem Kali mit überſchüſſigem Alkali beſtand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arſenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entſtehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in ſeinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpeterſäure durch Deſtillation von Salpeter mit weißem Arſenik zu bereiten, aber er unterſuchte den Rückſtand in der Retorte nicht. Macquer entdeckte 1746, daß in dieſem Rückſtande ein eigenthümliches kryſtalliſirbares Salz enthalten ſei, welches er sel neutre arsenical, arſenikaliſches Mittelſalz, nannte; 1748 ſtellte er auch das arſenikſaure Natron dar. In ſeinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei ſtarker Erhitzung des weißen Arſeniks mit (unreiner?) Vitriolſäure habe er einen feuerfeſten glasartigen Rückſtand erhalten, welcher an der Luft langſam zu einer ſtarken Säure zerfloſſen ſei. Er hatte hier vielleicht Arſenikſäure *), allein ohne ſie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten iſt, obgleich damals bereits Scheele die Entdeckung dieſer Säure gemacht hatte. Scheele beſchrieb 1775, wie der weiße Arſenik noch weiter dephlogiſtiſirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arſenik und Waſſer Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arſeniks mit Königswaſſer. Er nannte den entſtehenden Körper Arſenikſäure und beſchrieb ſeine Salze und ſein Verhalten zu anderen Subſtanzen vollſtändig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendiſh über ſeine chemiſchen Arbeiten führte, und das theilweiſe in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendiſh bereits um 1764 die Arſenikſäure ſehr genau kannte. Er ſtellte ſie dar durch Erhitzen des weißen Arſeniks mit ſtarker Salpeterſäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen feſten Körper, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, wenig Waſſer zur Löſung brauchte, ſich als eine ziemlich ſtarke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (Macquer'ſche) Mittelſalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arſenikſäure, als er arſenige Säure angewandt hatte, und ſchloß, dies rühre von der Aufnahme von Waſſer her, denn von der Abweſenheit der Salpeterſäure in der von ihm dargeſtellten Arſenikſäure überzeugte er ſich durch einen beſonderen Verſuch. Er ſtellte noch mehrere Beobachtungen an dieſer Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, ſie enthalte weniger Phlogiſton, als der weiße Arſenik. Von allen dieſen Verſuchen publicirte er aber nichts.

Außer dem, was schon oben über die früheste Kenntniß des Schwefelarseniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schriftsteller der Alten, das Schwefelarsenik mache die Haare ausfallen. Die Mischung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu diesem Zweck länger in Anwendung zu sein scheint (das Rusma der Türken), lehrte unter den Abendländern zuerst Hieronymus Rosello (unter dem angenommenen Namen Alexius Pedemontanus) in seinem Werke de secretis (1557) bereiten. — Daß das Schwefelarsenik neben Schwefel weißen Arsenik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts; wie Becher in seiner Physica subterranea 1669 gemeint hatte: Auripigmentum arsenicum (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis, so wurde derselbe Körper noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur 1787 als oxyde d'arsenic sulfuré jaune bezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerstoff enthalten ist, zeigte erst Proust 1801. Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.

Das Chlorarsenik entdeckte Glauber. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten die Vorschrift: »ex Arsenico et Auripigmento ein Butyrum oder dickes Oehl zu distilliren. — Gleicherweiß wie von dem Antimonio gelehret, also auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit Salz und Vitriol ein dick Oehl distilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete, wie eben angegeben wurde, Butyrum Arsenici arsenikfaures Kali.) Bald darauf findet sich das Chlorarsenik auch in N. Lemery's Cours de chymie (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Destillation gleicher Theile Arsenik und Aetzsublimat erhalte man eine ätzende Flüssigkeit, welche als huile corrosive d'arsenic oder beure d'arsenic bezeichnet wird. Pott machte in seiner Dissertatio de auripigmento (1720) darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von weißem Arsenik der Proceß nicht gelinge, was Bergman in seiner Abhandlung vom Arsenik (1777) bestätigte. Die Darstellung aus arseniger Säure, Kochsalz und Vitriolöl ist schon in Leonhardi's Anmerkungen zu Macquer's chemischem Wörterbuche (1788) angegeben. Chlorarsenik.

Das Arsenikwasserstoffgas entdeckte Scheele 1775 bei seiner Untersuchung der Arsenikfäure. Ließ er diese auf Zink einwirken, so erhielt er ein Gas, welches beim Verbrennen Arsenik absetzte; er erklärte es für entzündliche Luft (Wasserstoff), welche Arsenik aufgelöst halte. Proust zeigte 1799, daß es auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelfäure sich Arsenikwasserstoff.

mit arſeniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelſäure auf arſenikhaltende Metalle einwirkt.

Cadet's arſenikaliſche Flüſſigkeit.

Die Arſenikverbindung, von welcher Bunſen's Unterſuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, geſtorben daſelbſt 1799) 1760 entdeckt. Dieſer deſtillirte eine Miſchung von gleichen Theilen weißen Arſeniks und eſſigſauren Kali's; er erhielt eine Flüſſigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbſtentzündlichkeit er beobachtete. Dieſe Subſtanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arſenikaliſche Flüſſigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüſſiger Pyrophor bezeichnet.

Benennung der Arſenikverbindungen.

Die Nomenclatur der Arſenikverbindungen war längere Zeit ſehr verwirrt. Die älteſten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarſenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arſenige Säure und das metalliſche Arſenik. Für die erſtere hat Baſilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterſchieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweiſe für den weißen Arſenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieſer Zeit an faſt ausſchließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name ſtammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aetzſublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Subſtanzen ſpricht; und in ſeiner Abhandlung de sceuastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et climiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus des Paracelſus Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an ſich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die ſpätere alchemiſtiſche Anſicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengeſetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken ſollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arſenik wegen des Doppelſinns ſeines Namens (ἀρρενικόν, Arſenik, ἀρρενικός, männlich) zu einem für hermetiſche Arbeiten beſonders geſuchten Material werden. Das Wort ἀρρενικόν kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche ſich die Exiſtenz einer ſolchen alchemiſtiſchen Anſicht zuerſt nachweiſen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieſes Wort ſind ſehr verſchieden; Libavius nennt in ſeiner Alchymia [1595] rosagallum, Räuſchgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meiſten dieſer Benennungen gingen ſowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarſenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem franzöſiſchen orpiment machte man auch Operment) wurden beſtimmter unterſchieden. — Der weiße Arſenik hieß vorzugsweiſe Arſenik bis zu der Einführung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787), wo mit dieſem Worte bezeichnet wurde, was bisher ſtets Arſenikkönig genannt worden war. Der weiße Arſenik hieß jetzt Arſenikoxyd; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerſt als acide arsenieux. Die Arſenikſäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung ſogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele.

Benennung der Arſenikverbindungen.

Antimon.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darſtellung und Unterſuchung der Antimonverbindungen geweſen iſt. Die chemiſche Bearbeitung dieſes Körpers beſchränkte ſich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Röſten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate deſſelben innerlich anzuwenden verſuchte zuerſt Baſilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in ſeinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemiſche Geſchichte dieſes Metalls vollſtändiger gab, als ſie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beiſpiel folgten Paracelſus und alle Jatrochemiker, ſo daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Jatrochemiker und der Anhänger der alten Galeniſchen Schule abgab. Es mußte hierdurch ſtets wieder die Aufmerkſamkeit auf die Bereitung antimonialiſcher Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelſus herrſchende Unſitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln ſtrebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirkſame Arzneien angeprieſen wurden, als von irgend einer andern Subſtanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemiſten ſeit Baſilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen deſſelben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls

Mannix, Daniel, Captain, Co. A, 1st Regiment Georgia Infantry, Confederate States Army. Born in Ireland, 1838. Enlisted in Savannah, Georgia, 1861. Wounded at Seven Pines, 1862. Wounded at Second Manassas, 1862. Wounded at Sharpsburg, 1862. Wounded at Fredericksburg, 1862. Wounded at Chancellorsville, 1863. Wounded at Gettysburg, 1863. Wounded at Wilderness, 1864. Wounded at Spotsylvania, 1864. Wounded at Cold Harbor, 1864. Wounded at Petersburg, 1864. Wounded at Appomattox, 1865. Died in Savannah, 1865.

Mannix, Daniel, Captain, Co. A, 1st Regiment Georgia Infantry, Confederate States Army. Born in Ireland, 1838. Enlisted in Savannah, Georgia, 1861. Wounded at Seven Pines, 1862. Wounded at Second Manassas, 1862. Wounded at Sharpsburg, 1862. Wounded at Fredericksburg, 1862. Wounded at Chancellorsville, 1863. Wounded at Gettysburg, 1863. Wounded at Wilderness, 1864. Wounded at Spotsylvania, 1864. Wounded at Cold Harbor, 1864. Wounded at Petersburg, 1864. Wounded at Appomattox, 1865. Died in Savannah, 1865.

Mannix, Daniel, Captain, Co. A, 1st Regiment Georgia Infantry, Confederate States Army. Born in Ireland, 1838. Enlisted in Savannah, Georgia, 1861. Wounded at Seven Pines, 1862. Wounded at Second Manassas, 1862. Wounded at Sharpsburg, 1862. Wounded at Fredericksburg, 1862. Wounded at Chancellorsville, 1863. Wounded at Gettysburg, 1863. Wounded at Wilderness, 1864. Wounded at Spotsylvania, 1864. Wounded at Cold Harbor, 1864. Wounded at Petersburg, 1864. Wounded at Appomattox, 1865. Died in Savannah, 1865.

the cells exhibit an irregular branching habit. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are parasitic, others are saprophytic. Examples: *Streptothrix*, *Actinomyces*.

Order 3. Chlamydobacteriales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Crenothrix*, *Leptothrix*.

Order 4. Caulobacteriales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually attached to a substratum by a stalk. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Caulobacter*, *Gallionella*.

Order 5. Myxobacteriales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Myxococcus*, *Chondromyces*.

Order 6. Spirochaetales. Cells are spiral-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Spirochaeta*, *Treponema*.

Order 7. Rickettsiales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Rickettsia*, *Coxiella*.

Order 8. Chlamydiales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Chlamydia*, *Chlamydophila*.

Order 9. Planctomycetales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Planctomyces*, *Pirellula*.

Order 10. Verrucomicrobiales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Verrucomicrobium*, *Prosthecobacter*.

Order 11. Chlamydiales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Chlamydia*, *Chlamydophila*.

Order 12. Planctomycetales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Planctomyces*, *Pirellula*.

Order 13. Verrucomicrobiales. Cells are rod-shaped, cylindrical, or filamentous, and are usually enclosed in a sheath. Reproduction is by fragmentation of the filaments and by the formation of endospores. Some species are motile by means of flagella, others are non-motile. Examples: *Verrucomicrobium*, *Prosthecobacter*.

Schwefelantimon. er den Spießglanz ſelbſt antimoine (man ſieht, daß die Erklärung von einem Franzoſen verſucht wurde) genannt habe. Baſilius ſelbſt ſagt aber in ſeinem Triumphwagen des Antimonii: »Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materia etwas ſage, ſo ſoll man das oder dieſes wiſſen, daß dieſe Materia von den Arabern iſt in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Aſinat; die Chaldäer habens Stibium intitulirt. In der lateiniſchen Sprache hat man es bis auf den jetzigen ſchwebenden Tag Antimonium geheiſſen. Die ſich aber der unſern deutſchen Mutterſprach allein einfältig befliſſen, haben dieſelbe Materia für ein Spießglas ausgerufen zu nennen, aus denen Urſachen, weil ſolche Materia ſpießig und ein Glas daraus zu machen iſt.« Wenn man auch dem Baſilius hier nicht Alles glauben darf, ſo erſcheint doch das als gewiß, daß er den Namen antimonium nicht aus jener Urſache zuerſt gegeben hat. Außer den oben dafür angegebenen anderen Namen finden ſich bei den Alchemiſten noch eine Menge bildlicher Bezeichnungen. Von der Anwendung dieſes Körpers zur Reinigung des Goldes (vergl. Theil II, Seite 41 f.) hieß er namentlich auch judex ultimus, balneum regis, lupus metallorum oder lupus rapax (vergl. Thl. II, Seite 222) u. a.

Mineralkermes. Das amorphe Schwefelantimon erhielt bereits Baſilius Valentinus auf eine ſpäter unbeachtet gebliebene Weiſe; er ſagt nämlich in ſeinem Triumphwagen des Antimonii, man könne den rohen Spießglanz zu einem rothen Körper ſublimiren, wenn man ihn mit armeniſchem Salze miſche (es bilden ſich dann Chlorantimon und Schwefelammonium, die nur in Dampfgeſtalt zuſammen exiſtiren können, und beim Erkalten wieder rothes Schwefelantimon und Salmiak geben). Bekannter wurde das rothe Schwefelantimon, als es unter dem Namen Mineralkermes in den Arzneiſchatz aufgenommen war. Schon Glauber ſpricht in mehreren ſeiner Werke undeutlich von der Auflöſung und dem Wiederabſcheiden des rohen Spießglanzes in Kali, und ebenſo N. Lemery, aber ihre Proceſſe wurden unter der Menge von anderen Bearbeitungen des Antimons überſehen. 1714 wurde die Aufmerkſamkeit auf das rothe Schwefelantimon gerichtet, als ein Carthäuſermönch zu Paris, der von den Aerzten bereits aufgegeben war, durch einen ſeiner Kloſterbrüder, Simon, mittelſt einer Arznei gerettet wurde, deren Bereitung der letztere von einem Chemiker de la Ligerie, dieſer von einem franzöſiſchen Officier Chaſtenay, und dieſer ſelbſt von einem deut-

schen Apotheker, der Glauber's Schüler gewesen war, erfahren hatte. Mineralkermes.
Durch diese Cur wurde die gebrauchte Arznei berühmt, welche nun als Geheimmittel von den Carthäusern zu Paris verkauft wurde, und deshalb zuerst den Namen poudre des chartreux, Carthäuserpulver, erhielt; die Bezeichnung Alkermes minerale legte ihr der Bruder Simon bei, welcher ihre Heilkräfte 1719 dem Publikum eifrigst anpries. 1720 erkaufte das französische Gouvernement die Bereitung dieses Mittels von de la Ligerie für eine ansehnliche Summe, und ließ sie durch diesen zum allgemeinen Besten bekannt machen. Das Verfahren des letztern bestand darin, rohen Spießglanz mit kohlensaurem Kali zu kochen und aus der Auflösung den Kermes sich abscheiden zu lassen. — Daß sich nach dem Kochen von rohem Spießglanz mit Aetzkali bei dem Erkalten der Lösung ein rothes Pulver abscheidet, beschrieb G. F. Stabel in seiner Chymia dogmatico-experimentalis 1728. Er nannte das Präparat figirten Spießglasschwefel; E. P. Meuder zeigte 1738 in seiner Analysis antimonii, daß es wahrer Kermes sei. — Die Bereitungsmethode, wonach roher Spießglanz mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen und dann ausgekocht wird, gab El. J. Geoffroy 1735 an.

Geoffroy glaubte, der Kermes sei aus reguliniſchem Antimon, Schwefel und Alkali zusammengesetzt, und noch Macquer meinte (1778), das Alkali sei ein wesentlicher Bestandtheil desselben, was indessen schon Baumé (1773) leugnete. Diejenigen, welche das Alkali als nicht zur Zusammensetzung des Kermes gehörig anfahen, wollten den Unterschied desselben von dem rohen Spießglanz darin finden, daß in dem ersteren das Antimon verkalkt, in dem letzteren reguliniſch mit Schwefek verbunden sei. So wurde auch in dem ersten Versuche der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) der Kermes als oxyde d'antimoine sulfuré rouge bezeichnet. Bergman hatte 1782 bereits geäußert, die Basis des hepatischen Gases (Schwefelwasserstoffs) möge einen Bestandtheil des Kermes ausmachen, aber erst Berthollet stellte 1796 in seiner Abhandlung über dieses Gas bestimmter die Ansicht auf, es bilde mit Antimonoxyd den Kermes, den Goldschwefel und den Spießglanzsafran, die unter sich danach verschieden seien, je nachdem das in ihnen enthaltene Antimon mehr oder weniger oxydirt sei, und Fourcroy behauptete 1797, der Kermes sei hydrothionsaures Antimonoxyd, der Goldschwefel dasselbe mit geschwefeltem Antimonoxyd verbunden. Zwischen diesen Ansichten blieben die Chemiker jetzt längere Zeit getheilt; Berzelius er-

klärte 1821 den Kermes für waſſerhaltiges Schwefelantimon, und H. Roſe (1825) und Fuchs (1833) beſtätigten, daß er von dem rohen Spießglanz nur im Aggregationszuſtande abweicht.

Goldſchwefel u. a. Baſilius Valentinus erwähnt, daß aus einer lange mit rohem Spießglanz gekochten ſcharfen Lauge Eſſig eine rothe Subſtanz fälle. Quercetanus nennt in ſeiner Pharmacopoea (1603) ein aus ſpießglanzhaltiger Schwefelleberlöſung durch Säure niedergeſchlagenes Präparat zuerſt sulphur auratum (Goldſchwefel). Glauber ſchrieb in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1654) vor, die bei der Bereitung des Spießglanzkönigs ſich bildenden Schlacken aufzulöſen und mit Eſſig zu fällen; den Präcipitat pries er unter der Bezeichnung Panacea antimonialis oder Sulphur purgans universale als Heilmittel an. In dem Gebrauche des Namens Sulphur auratum ſowie in der Benennung des jetzt ſo bezeichneten Präparats herrſcht überhaupt bei den älteren Schriftſtellern eine Unordnung, welche ſpecieller darzulegen hier zu weit führen würde. Aehnlich iſt es, was den Spießglanzſafran, die Spießglanzleber und viele andere Präparate angeht, deren Geſchichte über die Erkenntniß der wichtigeren Antimonverbindungen nichts Erhebliches lehrt.

Antimonmetall. Die Gewinnung eines eigenthümlichen Metalls aus dem Spießglanz wird mit Sicherheit erſt in dem 15. Jahrhundert beſchrieben. Des Dioskorides Vorſchrift, daß man das rohe Antimon, um es zu röſten, unter Daraufblaſen erhitzen ſolle, bis es brenne, *ἐὰν γὰρ ἐπιπλέον καῇ, μολυβδοῦται* (denn ſtärker gebrannt ſchmilzt es wie Blei) — dieſe Vorſchrift zeigt ſicher nur, daß man das rohe Antimon als einen leicht ſchmelzbaren Körper kannte, nicht aber, daß man aus ihm ein dem Blei zu vergleichendes Metall auszuziehen wußte (mit Unkenntniß der Thatſachen überſetzt Plinius: ante omnia urendi modus necessarius est, ne plumbum fiat). — Baſilius Valentinus lehrte im 15. Jahrhundert zuerſt beſtimmt die Gewinnung des metalliſchen Antimons. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »der Antimonium iſt ein Herre in der Medicin; aus ihm wird mit Weinſtein und Saltz ein König gemacht; ſo man dem Spießglaß im Schmelzen etwas vom Stahl-Eiſen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, ſo die Weiſen vor mir den philoſophiſchen Signatſtern geheißen haben.« In dem Triumphwagen des Antimonii ſchreibt er vor: »Man nimmt gut Ungeriſch Spieß-

glaß, und auch ſo viel rohen Weinſtein und halb ſo viel Salpeter; dieſe Stück zuſammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fließen laſſen, und nach dieſem ausgegoſſen in ein Gießbuckel und erkalten laſſen, ſo findet man einen regulum«; durch Umſchmelzen mit denſelben Zuſätzen ſoll er gereinigt werden. Stets ſpricht aber Baſilius von dieſem Metall als einer ſchon länger bekannten Sache, und dafür zeugen auch die Anwendungen, die man nach ihm damals bereits davon machte; in der letztgenannten Schrift ſagt er, das Spießglanz werde noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewiſſen Conſtellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man Siegel und Charaktere (Amulete) gieße, die beſondere Wirkung haben ſollen; man gieße auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus. Antimonmetall.

Baſilius hielt das reguliniſche Antimon für eine Abart des Bleies, wie denn überhaupt früher jedes Halbmetall als eine Abart eines wirklichen Metalls betrachtet wurde (vergl. Theil III, Seite 95); in dieſem Sinne nennt er das Spießglanzmetall auch das Blei des Antimonii. Ausdrücklich machte er darauf aufmerkſam, der mit einem Stern verſehene Regulus ſei mit einem, welcher ſolchen Stern nicht habe, doch vollkommen einerlei. — Seine Methoden, dies Metall darzuſtellen, wurden von allen folgenden Chemikern angewandt. Die meiſten erkannten daſſelbe als einen eigenthümlichen Stoff an, nur im 16. Jahrhundert kommen noch manchmal Verwechſelungen mit dem Wismuth vor, wie denn Libavius u. a. in ſeiner Alchymia (1595) davon meint: Stibium adjectis ferri lamellis funditur in regulum plumbeum, quem aliqui vocant marcasitam, et videtur parum differre a plumbo cinereo duro, quod bismuthum nominant.

Bekannt iſt, daß man früher das metalliſche Antimon arzneilich anwandte; man machte Becher davon, in welchen man über Nacht Wein ſtehen ließ, den man dann trank. Der Gebrauch dieſer Brechkelche kam jedoch ſchon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten ſich die metalliſchen Antimonpillen, die man »ewige« nannte, und über deren unſauberen Gebrauch noch N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt: Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraisnée par sa pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement. Die gebrauchte Bezeichnung gründete ſich hauptſächlich auf den Glauben, ſolche Pillen wirkten nur durch den Contact, und verlören nichts an Gewicht; daſſelbe glaubte man von dem metalliſchen

Antimonmetall. Antimon oder dem Antimonglas, mit welchem man Wein in Berührung ließ und zur Arznei machte. Johann Franz Vigani, ein Arzt aus Verona, der aber hauptſächlich in England lebte, in ſeiner Medulla Chemiae (1658) und N. Lemery a. a. O. beſtritten zuerſt dieſen Irrthum.

Baſilius Valentinus hatte bereits, wie aus der oben mitgetheilten Stelle erſichtlich, darauf hingewieſen, das ſternförmige Gefüge auf der Oberfläche des reguliniſchen Antimons zeige ſich vorzüglich an dem mit Zuſatz von Eiſen bereiteten, und viele Chemiker wiederholten dies auch, wie denn namentlich Becher in dem II. Supplement (1675) zu ſeiner Physica subterranea ſagt: Sciendum est, tres regulos (antimonii) dari; quorum unus per carbones, alter per salia, tertius cum Marte (Eiſen) fit. Qui ultimus solus est stellatus, nam utcunque antimonium tractetur, nunquam ejus regulus vera stella signabitur, nisi Mars accedat. Viele andere Alchemiſten glaubten, die glückliche Bereitung des reguli antimonii stellati hänge nicht allein von einem Eiſengehalt, ſondern auch von der günſtigen Conſtellation der Geſtirne ab. Dieſe Anſicht herrſchte noch zu Boyle's Zeit, wie deſſen tentamina quaedam de infido experimentorum successu (1661) erſehen laſſen, in welchen übrigens bereits angegeben iſt, auch ohne Zuſatz von Eiſen laſſe ſich ein Spießglanzkönig mit einem Stern darſtellen. Noch N. Lemery eifert in ſeinem Cours de chymie (1675) gegen jenen Aberglauben: L'étoile qui paroist sur le regule d'antimoine martial, a donné matière de raisonner à beaucoup de chymistes; et comme la pluspart de ces Messieurs sont fort entestez des influences planetaires et d'une prétendue correspondance entre chacune de ces planettes et le métal qui porte son nom, ils n'ont pas manqué de dire que cette étoile procedait de l'impression que les petits corps qui sortaient de la planette de Mars, avoient fait sur l'antimoine à cause d'un reste de fer qui y estoit mélé; et pour cette raison, ils ont recommandé de faire ce regule le mardy entre sept et huit heures du matin, ou entre deux et trois heures aprés midi, pourveu que le temps soit clair et serein; croyant que ce jour qui tient son nom de la planette, soit celuy auquel elle verse le plus d'influences.

Antimonerzd. Es iſt möglich, aber wenig wahrſcheinlich, daß ſchon die Alten den Unterſchied zwiſchen dem Grauſpießglanzerz (ſpec. Gew. 4,6) und dem Weißſpießglanzerz (ſpec. Gew. 5,6) beachtet haben. Das erſtere könnte das männliche,

das zweite das weibliche Spießglanz des Plinius sein; dieser sagt: Duo ejus (des Antimons) genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et arenosior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, dehiscens. — Im 15. Jahrhundert unterscheidet Basilius Valentinus in dem Triumphwagen des Antimonii: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstsuchende weiter berichtet sein von dem antimonio, daß ein großer Unterschied ist zwischen dem Spießglas; einer ist schön rein und einer güldischen proprietät und Eigenschafft, derselbe, welcher einer güldischen Art ist, hat viel mercurium (Princip der Metallicität), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen complexion nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweißglänzenden Spitzen erzeigend und durchzogen". Antimonoxyd.

Derselbe sagt in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: „Man kann aus dem gemeinen regulo des Spießglases gar schöne herrliche Blumen oder flores bereiten, roth, gelb und weiß, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird". Die Schriftsteller des 16. bis 18. Jahrhunderts nehmen übrigens die Bezeichnung flores antimonii sehr unbestimmt; namentlich legte man sie noch der unreinen antimonigen Säure bei, welche bei der Verbrennung des verdampfenden Schwefelantimons sich absetzt. Die bei der Verbrennung von reguliniſchem (mit Eisen bereitetem) Antimon entstehenden Blumen nannte man, bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts, auch nix ferri (Eisenschnee), weil man glaubte, der Gehalt an Eisen bedinge die Bildung derselben wesentlich.

Das vitrum antimonii oder Spießglanzglas (Antimonoxyd mit wenig Schwefelantimon) lehrte bereits Basilius Valentinus darstellen. Seine Methode war die, (nicht vollständig) geröstetes Schwefelantimon stark zu erhitzen. Libavius, N. Lemery u. A. machten bereits darauf aufmerksam, wie viel bei dieser Bereitung auf richtiges Rösten ankommt; bei letzterem findet man bereits angegeben, daß zu stark geröstetes Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel oder rohem Spießglanz zu Glas geschmolzen werden könne.

Unreine (Schwefelantimon enthaltende) antimonige Säure scheint schon zu Dioskorides' und Plinius' Zeit dargestellt worden zu sein, welche beide von dem Rösten des Spießglanzes sprechen. Geber schreibt in seiner Abhandlung de investigatione magisterii gleichfalls vor, den Spießglanz zu rösten, aber ausführlicher lehrte erst Basilius Valentinus in seinem Antimonige Säure.

Hauptwerk über das Antimon dieſe Operation, mit ſpeciellen Angaben, wie man anfangs ſehr mäßiges Feuer geben und fleißig umrühren müſſe.

Antimonſäure. Das zweifach antimonſaure Kali bereitete zuerſt Baſilius Valentinus; er ſchreibt vor, rohes Antimon mehrmals mit Salpeter verpuffen zu laſſen und mit Waſſer und Weingeiſt auszuwaſchen. Das Präparat wurde als antimonium diaphoreticum ablutum oder calx antimonii elota ſchon von allen Anhängern des iatrochemiſchen Syſtems häufig angewandt. (Das nicht ausgewaſchene Präparat, antimonium diaphoreticum non ablutum, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts beſonders berühmt, wo es ein Arzt zu Saint-Cyr, Rotrou, als auflöſendes Mittel empfahl, nach welchem es auch fondant de Rotrou hieß.) Die urſprüngliche Darſtellungsmethode wurde ſchon früh abgeändert; ſo iſt, was in Libavius' Alchymia (1595) antimonium diaphoreticum heißt, Antimonſäurehydrat, da nach der hier gegebenen Vorſchrift der Rückſtand von der Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter durch Vitriolgeiſt und Eſſigſäure behandelt werden ſoll. Das Antimonſäurehydrat auf dieſe Art aus antimonſaurem Kali durch Säuren darzuſtellen, lehrte auch der Amſterdamer Arzt Theodor Kerkring, welcher 1665 einen Commentar zu des Baſilius Triumphwagen des Antimonii publicirte, und nach welchem jenes Heilmittel auch materia perlata Kerkringii hieß. Antimonium diaphoreticum nannte Croll in ſeiner Basilica chymica (1608) auch das Präparat, welches ſonſt als mineraliſcher Bezoar bezeichnet und durch wiederholtes Abdampfen von Salpeterſäure über Antimonbutter erhalten wurde; Glauber zog in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1656) vor, die letztere Benennung (bezoardicum minerale) dem Heilmittel zu geben, welches er durch Kali aus einer Miſchung der Antimonbutter mit Salpeterſäure niederſchlug.

Ueber die Anzahl der Oxydationsſtufen des Antimons herrſchte lange große Unſicherheit. Thénard unterſchied 1800 ſechs verſchiedene Oxyde deſſelben, Proust 1804 nur zwei (das Antimonoxyd und eine ſauerſtoffreichere Verbindung). Berzelius beſtimmte 1812 die Antimonoxyde, wie ſie noch jetzt angenommen ſind, und gab den höheren Oxydationsſtufen die Namen antimonige und Antimonſäure.

Chlorantimon. Das Dreifach-Chlorantimon lehrte Baſilius Valentinus auf verſchiedene Art bereiten; in dem Triumphwagen des Antimonii giebt er die Vorſchrift: »Nimm getödetes Queckſilber, ſo ſchön glänzend und rein

sublimirt worden, und gutes Spießglas auch so viel; die reib unter einander und distillire sie; — solch Oehl ist erstlich weiß, und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«; er erwähnt auch der Destillation des Spießglanzes mit Salz und Töpferthon, oder mit Salzsäure. — Diesem Präparat blieb die Benennung butyrum antimonii; die Theorie bei seiner Bereitung mittelst Sublimat gab Glauber 1648 in seinen novis furnis philosophicis (vergl. Theil II, Seite 302), welcher auch zuerst die bis dahin gehegte Ansicht widerlegte, das so dargestellte Chlorantimon sei queckſilberhaltig; er brachte auch die anderen schon von Basilius angedeuteten Methoden in Anwendung, die Antimonbutter darzustellen mittelst Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, oder aus Spießglanzblumen und Salzsäure. Chlorantimon.

Nach der eben erwähnten irrigen Ansicht war namentlich die Substanz benannt worden, welche Wasser aus Antimonbutter niederschlägt. — Schon Basilius Valentinus sagt in dem Triumphwagen des Antimonii, aus dem Destillat von Spießglanz mit starker Salzsäure präcipitire gemeines Wasser ein weißes Pulver. Paracelsus bezeichnete dieses als ein Queckſilberpräparat; seine Archidoxa enthalten die Vorschrift, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den mercurium vitae. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde diese Arznei hauptsächlich durch Victor Algarotus, einen Arzt zu Verona, in Gebrauch gebracht, nach welchem es auch später als Pulvis Algaroti gewöhnlich bezeichnet wurde, obgleich es von ihm selbst pulvis angelicus genannt worden war. Uebrigens hatte, namentlich im 17. Jahrhundert, fast jeder bedeutendere Jatrochemiker einen eigenen Namen für dieses Präparat.

Das Fünffach-Chlorantimon entdeckte H. Rose 1835.

Das Gediegentellur aus Siebenbürgen war von den früheren Mineralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum bezeichnet worden, ohne daß man über seine chemische Natur genauere Untersuchungen angestellt hätte. Dies versuchte zuerst 1782 der österreichische Bergbeamte Müller von Reichenstein; er fand darin ein Metall, welches von Wismuth und Antimon, denen es allein verglichen werden konnte, doch verschieden war, und welches er für ein eigenthümliches hielt. Zur Entscheidung Tellur.

Tellur. dieſer Frage ſchickte er von dem neuen Metall an Bergman, der aber nur feſtſtellte, daß es beſtimmt kein Antimon ſei. Später trug Müller ſelbſt dazu bei, daß Klaproth die Unterſuchung der Tellurerze vornehmen konnte; dieſer beſtätigte 1798, daß in ihnen ein neues Metall enthalten ſei, und gab ihm den Namen Tellur (tellus, Erde); und als 1802 ein Ungenannter vermuthete, das Tellur möge doch mit Antimon identiſch ſein, zeigte Klaproth nochmals ihre Verſchiedenheit. Er ſtudirte nur das eine Oxyd des Tellurs, welches jetzt als tellurige Säure bezeichnet wird; die Tellurſäure entdeckte 1832 Berzelius, der überhaupt das Tellur am vollſtändigſten unterſucht hat. — Den Tellurwaſſerſtoff entdeckte H. Davy 1810.

Wismuth. Erkenntniß deſſelben als eines beſondern Metalls.

Es iſt behauptet worden, daß das Wismuth bereits im 13. Jahrhundert bekannt geweſen ſei; man ſcheint hierzu dadurch geführt worden zu ſein, daß das Wismuth, wo ſeiner Erwähnung geſchieht (wie noch bis auf die neuere Zeit), als Marcaſit bezeichnet wird, und daß dieſes Wort ſich bei Arnold von Villanova, Roger Baco und anderen gleichzeitigen Schriftſtellern findet. Es iſt jedoch zu bemerken, daß das Wort Marcasita zu jener Zeit und noch viel ſpäter *) eine äußerſt unbeſtimmte Bedeutung hatte, daß es ſchon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert für jedes erzführende glänzende Mineral (Kieſe, Glanze und Blenden) überhaupt, namentlich den Eiſenkies und dieſem ähnliche Foſſilien gebraucht wurde (noch zu Wallerius' Zeit herrſchte eine ſolche Confuſion in der Anwendung dieſes Wortes, daß er vorſchlug, wenigſtens nur die regelmäßig kryſtalliſirten Kieſe ſo zu benennen). Des Wismuths als eines metalliſchen Körpers gedenkt zuerſt Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er ſagt in ſeinem letzten Teſtament: »Das antimonium gehöret zwiſchen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder magnesia unter und zwiſchen das Zinn und Eiſen«; an einer andern Stelle derſelben Schrift meint er: »es giebt einen reinen Wismuth, der iſt grob und hat ein coagulirt Waſſer plumbi

*) Auf die Unbeſtimmtheit der Bedeutung dieſes Wortes machte ſchon Libavius in ſeiner Alchymia 1595 aufmerkſam: Vocabulo marcasitarum varii lapides minerales designantur, et nonnunquam etiam venae metalli feraces, ut cadmia, cobaltum, bismuthum crudum, talcum, galena, pyrites, magnetis, magnes, zinckum album et rubeum de natura cupri, item gelſum etc

bei ſich«; er ſagt weiter, das Wismuth wirke auf die Wünſchelruthe wie das Zinn, und in ſeinen Schlußreden erklärt er: »Wismuth oder Marcaſit iſt des Jovis Baſtard« (das dem Zinn entſprechende Halbmetall). In dem folgenden Jahrhundert nennt Paracelſus den »Wißmat« unter den Halbmetallen. Agricola bezeichnet das Wismuth als bisemutum oder auch als plumbum cinereum; er erklärt es bereits für ein wahres Metall, und berichtet, daß man es dem zu verarbeitenden Zinn zuſetze. Libavius um 1600 verwechſelt es mit dem Spießglanzmetall, wie wir ſchon oben Seite 105 ſahen; in der Abhandlung de natura metallorum ſagt er: Bismuthum est corpus minerale, livedinis albicantis, durum, fragile, constans mercurio albo, terreo, suphureque tali et arsenico, omnibus volaticis et impuris, medium inter plumbi genera et antimonium. — — Nihil differt bismuthi regulus a regulo stibii. N. Lemery dagegen verwechſelt es 1675 in ſeinem Cours de chymie mit dem Zink: Le bismuth est une marcassite sulphureuse, qu'on trouve dans les mines d'estain; plusieurs croyent que c'est un estain imparfait qui participe beaucoup de l'arsenic; ses pores sont disposez autrement que ceux de l'estain, et on le reconnaist parceque le menstrue qui dissout le bismuth ne peut pas dissoudre entierement l'estain. Il y a une autre espèce de marcassite, appellée Zinch, qui ressemble fort au bismuth, sur laquelle on peut faire les mêmes préparations, que nous allons décrire (er beſchreibt aber auch die Darſtellung des Schminkweißes). La marcassite n'est autre chose que l'excrement d'un metal ou une terre remplie de parties metalliques. In ſeinem Dictionnaire universel des drogues simples (1698) meinte Lemery, das Wismuth werde in England aus unreinem (arſenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinſtein und Salpeter künſtlich bereitet, und dieſe irrige Anſicht erhielt ſich bei Einigen ſo lange, daß noch 1754 J. H. G. v. Juſti behauptete, aus Arſenik, Zinn, Weinſtein und Salpeter könne man überall Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte Pott 1739 genauer kennen. Zunächſt nach dieſem unterſuchte es 1753 der Sohn Cl. J. Geoffroy's, und wollte beweiſen, daß das Blei und das Wismuth ganz ähnliche Körper ſeien; er ſtützte ſich darauf, daß beide Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, daß man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. ſ. w. Bergman hauptſächlich lehrte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen.

Wismuth. Erkenntniß deſſelben als eines beſondern Metalls.

Wismuthoxyd. Das gelbe Wismuthoxyd, welches ſich bei dem Erhitzen des Wismuths bildet, ſcheint ſchon zu Agricola's Zeit als Farbe benutzt worden zu ſein; torrere idem (das gediegene Wismuth) solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliore pigmenti quoddam genus non contemnendum con-

Wismuthſäure. ficiunt, ſagt dieſer im Bermannus. — Die Bildung der Wismuthſäure durch Glühen von Wismuthoxyd mit Kali beobachteten zuerſt Bucholz und Brandes 1818; ſie fanden, daß hier eine höhere Oxydationsſtufe des Wismuths entſteht, welche ſpäter durch Stromeyer (1832) u. A. genauer unterſucht wurde.

Chlorwismuth. Das Chlorwismuth bereitete Boyle (Experiments and considerations touching colours, 1663) durch Erhitzen von Queckſilberſublimat mit Wis-

Salpeterſ. Wismuthoxyd. muth. — Daß die Löſung des Wismuths in Salpeterſäure durch Waſſer präcipitirt wird, kannte bereits Libavius um 1600, und unterſchied richtig nach dieſem Verhalten das Zink von dem Wismuth. In ſeiner Abhandlung de natura metallorum ſagt er: Affusa aqua dulci cum vel sine sale non coagulat (die Löſung des Zinks in Scheidewaſſer), cum tamen solutio bismuthi statim in lac crassum abeat. Man hat behauptet, die Zubereitung des Schminkweißes ſei noch im Anfang des 18. Jahrhunderts ein Geheimniß geweſen, deſſen Beſitz N. Lemery viel Geld eingetragen habe. Das erſtere iſt beſtimmt unrichtig; wenigſtens beſchreibt N. Lemery ſchon in den erſten Auflagen ſeines Cours de chymie (namentlich in der von 1681) die Zubereitung dieſes Präparates ganz offen; er lehrt das magistere de bismuth durch Auflöſen des Metalls in Salpeterſäure und durch Fällen mit kochſalzhaltigem Waſſer bereiten; reines Waſſer präcipitire es auch, aber langſamer; man erhalte mehr Niederſchlag, als das angewandte Metall gewogen habe, und er ſetzt hinzu: que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion. Er empfiehlt das Präparat als Schminke, weil es die Haut zart mache, und ſagt, man nenne es auch blanc d'Espagne. (Spaniſches Weiß hießen im Laufe der Zeit die verſchiedenſten weißen Farben; Agricola ſagt, cerussa ex plumbo candido [Zinn] facta ſei »Spaniſch Weiß oder Zinnäſch«; gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts fing man in Frankreich an, die geſchlämmte Kreide ſpaniſch Weiß zu nennen) Auch Boyle giebt in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alkali and acidum (1675) an, die Auflöſung des Wismuths in Scheidewaſſer werde durch gemeines Waſſer faſt gänzlich gefällt. Deßungeachtet glaubten noch viele Chemiker, durch die Annahme einer Aehnlichkeit

zwiſchen Blei und Wismuth verleitet, man müſſe Salzwaſſer zur Darſtellung des Schminkweißes nehmen, und dieſer Körper ſei dem aus ſalpeterſaurem Blei mit Salzwaſſer entſtehenden Niederſchlag analog, er ſei ein »Hornwismuth«. Pott widerlegte dies nochmals 1739.

Zink.

Die Alten bereits kannten die Legirung des Zinks mit Kupfer, das Meſſing, ohne jedoch zu vermuthen, daß darin außer dem Kupfer noch ein beſonderes Metall enthalten ſei. Auch ſpäter geht die Erkenntniß des Zinks hauptſächlich aus der genaueren Unterſuchung des Meſſings und der Erze, welche zu der Bereitung des letzteren dienen können, hervor; aber mit vielen Schwankungen und Rückſchritten, ſo daß lange Zeit das Zink weit weniger genau unterſucht iſt, als andere ihm ähnliche Metalle, das Wismuth, Antimon u. a.

Frühere Kenntniſſe und Anſichten über Galmei u. Meſſing.

Ariſtoteles bereits in dem 4. Jahrhundert vor Chr. deutet auf die Darſtellung des Meſſings hin, indem er in ſeiner Schrift *περὶ θαυμασίων ἀκουσμάτων* (de mirabilibus auscultationibus) ſagt: *φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότατον εἶναι, οὐ παραμιγνυμένου αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γινομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ* (man ſagt, das Moſſinöciſche Erz ſei ſehr glänzend und hell, nicht weil ihm Zinn zugeſetzt, ſondern weil eine dort vorkommende Erde damit zuſammengeſchmolzen werde). (Die Moſſinöcier wohnten am ſchwarzen Meere.) Einige glauben, das Wort Meſſing (Möſſing) ſelbſt ſei aus »Moſſinöciſches Metall« entſtanden; Andere leiten es von Miſchen ab, aber ſicher mit Unrecht, denn die Bezeichnung Meſſing kommt in einer Zeit vor (wenigſtens ſchon im 15. Jahrhundert), wo man ſich darunter ebenſowenig eine Miſchung dachte, wie wir jetzt gefärbte Leinwand als eine Miſchung von weißer Leinwand und Farbe betrachten. Lange Zeit hielt man das Meſſing für Kupfer, welches von dem rothen Kupfer nur in der Farbe verſchieden ſei. *Χαλκός* bei den Griechen, aes bei den Römern bedeutet deshalb ſowohl Kupfer wie Meſſing, ähnlich wie noch jetzt cuivre beide Bedeutungen haben kann, je nach der beigefügten Bezeichnung der Farbe. (Hieran erinnernd iſt der Ausdruck Theophraſt's, um 300 vor Chr., zur Darſtellung des Grünſpans werde *χαλκὸς ἐρυθρός*, aes rubrum, genommen.) — Die erdige Subſtanz, durch welche man das

Frühere Kenntniſſe und Anſichten über Galmei u. Meſſing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als καδμεία oder Cadmia (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerſt mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben ſoll) bezeichnet; bei beiden wird derſelbe Name auch für künſtlich dargeſtelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides ſpricht nur von der mediciniſchen Anwendung der Cadmia, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Meſſings, welches bei ihm nicht nur aes, ſondern auch aurichalcum heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine beſondere Gattung von Meſſing, ähnlich wie das neuere Similor; es wird dies beſonders wahrſcheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Iſidorus die richtige, die von Feſtus mitgetheilte, daß es eigentlich oriehalcum heiße, aber die unrichtige iſt). Bei Plinius bedeutet cadmia die Subſtanz, die zur Meſſingbereitung dienen kann; er ſagt: Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit (als Beſchlag der Oefen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Dieſe Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demſelben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Subſtanz zur Meſſingbereitung, damals ſchon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieſer Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächſt folgenden lateiniſchen Schriftſteller nennen nie, wo ſie Zuſätze zur Meſſingbereitung anführen, die künſtliche Cadmia ausdrücklich. Feſtus (um 400 etwa) hat in ſeiner Schrift de verborum significatione folgende Erklärungen: Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur. Iſidorus im 7. Jahrhundert erklärt in ſeinem Werke über die Abſtammung der Wörter: aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus (Zuſätze) perducitur ad aureum colorem.

Den Alchemiſten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Subſtanzen ſo früh bekannt, als man die Exiſtenz der Alchemie ſicher zurückverfolgen kann. Der Alexandriner Zoſimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorſchrift, Cypriſches Kupfer zu ſchmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu ſtreuen. Wenn dieſer Zuſatz wirklich ſchon bei Zoſimus

als Tutia bezeichnet iſt (von den Schriften deſſelben ſind nur wenige Bruchſtücke edirt, und der Inhalt der obigen Vorſchrift nur durch die Relation eines Späteren bekannt), ſo haben diejenigen Unrecht, welche behaupten, die Bezeichnung Tutia finde ſich zuerſt bei Avicenna im 11. Jahrhundert. Auch Geber im 8. Jahrhundert kannte die Verwandlung des Kupfers in Meſſing, und in den Ueberſetzungen ſeiner Schriften wird der nöthige Zuſatz gleichfalls als Tutia bezeichnet; tutia Venerem citrinat citrinitate bona, heißt es in der Summa perfectionis magisterii. Gleichbedeutend mit Tutia ſoll ſich auch bei den arabiſchen Schriftſtellern climia finden, woraus calimia, lapis caliminaris oder calaminaris und im Deutſchen Galmei geworden ſein ſoll; dieſe Bezeichnungen gehen, ſo weit ſich das aus den arabiſchen Schriften Mitgetheilte beurtheilen läßt, ſowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Ofenbruch.

Frühere Kenntniſſe und Anſichten über Galmei u. Meſſing

Bei den Abendländern äußert ſich im 13. Jahrhundert Albertus Magnus (in ſeinem Werke de rebus metallicis et mineralibus) über den in Rede ſtehenden Gegenſtand; er wußte, daß der natürliche Galmei wie auch die bei dem Röſten von (zinkhaltigen) Erzen ſich ſublimirende Subſtanz zur Bereitung des Meſſings anwendbar iſt. Der erſtere heißt bei ihm calaminaris (vergl. Theil III, Seite 104 f.), die letztere Tutia; tuthia, ſagt er, cujus usus frequens est in transmutationibus metallorum, est artificialis et non naturalis commistio; fit autem tuthia ex fumo qui elevatur superius, et adhaerendo corporibus duris coagulatur, ubi purificatur aes a lapidibus et stanno, quae sunt in ipso. Aus dem 15. Jahrhundert ſpricht Baſilius Valentinus in ſeinem letzten Teſtament: „Man bringt ganz abendtheuerlicher Weiſe ins Kupfer die Röthe, und machet Meſſing daraus“, geht aber nicht darauf ein, wie das letztere geſchehe; in derſelben Schrift, da wo er vom Bleierz handelt, nennt er auch den Galmei, aber ohne ihn näher zu beſchreiben.

Agricola ſpricht die Anſicht aus, das Meſſing ſei eine Miſchung, aber er meint, ſeine Beſtandtheile ſeien Kupfer und eine Erde (Galmei). In ſeinem Werke de ortu et causis subterraneorum ſagt er: Mista fieri ex terra et metallo, comprobat orichalcum, quod ex aere et cadmia fossili fit. In der Abhandlung de natura fossilium erwähnt er, daß man ſtatt des gewöhnlichen Galmei's auch Ofenbruch zur Darſtellung des Meſſings nehme: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt. Dieſe Nutzung des bisher für unbrauchbar angeſehenen Ofen-

bruchs führte im Großen um die Mitte des 16. Jahrhunderts zuerſt Erasmus Ebner aus Nürnberg am Harze aus.

So wurde in dem 16. Jahrhundert die Anſicht allgemein, Meſſing beſtehe aus Kupfer und einer Erde; die einſichtsvollſten Metallurgen gelangten nicht zu der Einſicht, ein eigenthümliches Metall legire ſich bei der Meſſingbereitung mit dem Kupfer. Doch war dieſes eigenthümliche Metall ſchon lange einzelnen bekannt und auch von dieſen benannt worden. Es fehlte nur die Anerkennung, daß es in dem Galmei und in dem Ofenbruch von dem Ausſchmelzen zinkiſcher Erze enthalten ſei.

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Dioskorides ſpricht bereits davon, man ſolle die Cadmia mit Kohle erhitzen, bis ſie glänzend werde, allein ſeine Ausdrücke ſind nicht beſtimmt genug, um entſcheiden zu laſſen, ob man hierbei metalliſches Zink wahrgenommen habe oder nicht. — Einige wollen die erſte Kenntniß dieſes Metalls dem Albertus Magnus zuweiſen, aber auch hierfür ſind keine genügenden Gründe vorhanden. In ſeiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus ſpricht er von einem Foſſil, deſſen Metall im Feuer nicht ſchmelze, ſondern verfliege; dieſes Mineral deutete man als Galmei, aber es wird bei Albertus marcasita (vergl. über dieſes Wort Seite 110) genannt, während der Galmei ſonſt bei ihm lapis calaminaris heißt. — Das Wort Zink kommt zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor; in ſeinem Triumphwagen des Antimonii ſagt er: »Es wird auch wohl ohne die« (d. h. außer den) »gewiſſen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus principiis« (Salz, Schwefel, Queckſilber) »als Vitriol oder anders mehr, als Cobolt, Zincken, Marchaſit oder Wismuth«, und in dem dritten Buch ſeines letzten Teſtaments: »Die Mineralia aber begreifen und haben in ſich, oder unter ſich, alle Ertz, Metallen, Mineralien, Marcaſiten, Kalk, Zincken, allerlei Kieß, Wißmuth und Stein, ſie ſeyen edel oder unedel«. Baſilius zählte nach der erſteren Stelle das, was er Zink nannte, nicht zu den eigentlichen Metallen. Beſtimmt aber war das ein metalliſcher Körper, was bei Paracelſus Zink heißt; in ſeinem Tractat von Mineralien ſagt dieſer: »Alſo iſt noch ein Metall, als der Zincken; derſelbig iſt unbekandt in der Gemeine und iſt dermaßen ein Metall einer ſonderlichen Art; — — keine Malleabilität hat er, — und ſeine Farben iſt unterſchiedlich von anderen Farben, alſo daß er den anderen Metallen, wie ſie wachſen, gar nicht gleich iſt«. An einem andern Orte zählt er den Zink aus-

drücklich zu den Baſtarden der Metalle (Halbmetallen; vergl. Theil III, Seite 95).

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Paracelſus giebt ebenſo wenig wie Baſilius an, aus was die Subſtanz, die ſie Zink nennen, dargeſtellt wird. — Bei Agricola und anderen gegen das Ende des 16. Jahrhunderts lebenden Schriftſtellern kommt das Wort Zink vor, aber meiſtens bedeutet es bei ihnen nicht das Metall, ſondern nur Zinkerz. Bei Agricola habe ich das Wort nur zweimal gefunden. Einmal in der Schrift de natura ſossilium, wo er nach der Beſprechung des Galmei's (cadmia) fortfährt: Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum (ſicher ſoll dies Zincum heißen) vocant; id aurum et argentum in se continet, atque vel rubet vel albicat; reperitur etiam in Suditis montibus; sed horum metallorum expers, ex quo tormentorum, quae bombardas appellamus, globi et vasa ad coquendum apta conflantur. Dieſes mistum wird dann von ihm nochmals als cadmia naturalis bezeichnet. Es ſcheint hier von dem Zinkerz aus Kärnthen, Graubündten und Schleſien die Rede zu ſein. Sodann im Bermannus, wo von dem pyrites die Rede iſt, und den verſchiedenen Mineralien, welchen dieſer Name beigelegt wurde. Da heißt es es von einer Art: ejus magna copia Reichesteini, quod est in Silesia, unde mihi nuper allatum est, effoditur, multo etiam major Raurisi misti, quod zincum nominant, quodque specie differt a pyrite. Uebrigens ſcheint Agricola das metalliſche Zink, aber unter anderen Namen, gekannt zu haben; in den Regiſtern zum Werke de re metallica, in welchen er die gebrauchten lateiniſchen Ausdrücke durch die gangbaren deutſchen erklärt, wird cadmia metallica durch »Kobelt« gegeben, und außerdem auch noch bemerkt: »liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goslariae excoquitur pyrites, kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe«. (Die Namen Conterfey oder Contrafait mögen davon abgeleitet ſein, weil das ſo bezeichnete Metall zur Nachbildung des Goldes dienen kann; ſie finden ſich noch in dem 18. Jahrhundert manchmal gebraucht.) Daß aus dem Galmei etwas ausgeſchmolzen werden kann, ſagt Agricola auch in ſeiner Schrift de ortu et caussis subterraneorum: Calor aliquando tam vehementer coquit quaedam (mista), ut ex fornacibus ardentibus fluxisse videantur, id quod in cadmia et pyrite conspicere licet.

Aehnlich faßte auch Johann Matthesius, ein Joachimsthaler Geiſtlicher und großer Bergwerkskundiger, den Begriff Zink auf, indem er

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

in ſeinen Predigten 1562 ſagt: »Zu Freiberg hat man rothen und weißen Zink« (d. i. Zinkerz). Andere verſtanden unter Zink ein Metall, verwechſelten es aber mit anderen Halbmetallen; ſo meinte der ſächſiſche Gelehrte Georg Fabricius in ſeiner Abhandlung de metallicis rebus (welche in Conrad Geßner's Sammlung mineralogiſcher Schriften: de omni rerum fossilium genere libri aliquot, 1565 herauskam), stibium möge wohl das ſein, was die Bergleute cincum nennen, welches ſich zwar gießen, aber nicht hämmern laſſe. Löhneiß verwechſelte dagegen in ſeinem »Bericht vom Bergwerk« 1617 den Zink mit dem Wismuth.

Libavius war in Bezug auf die Kenntniß des Zinks in einer ſonderbaren Lage. Er nennt in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) das Zink in der Bedeutung, wie Agricola und Matthesius: Est in mineris flavus color — — cadmiae glebosae, quam galmiam nominant, aeri cuidam, venae ferrugineae et quod dicitur zincum. Dieſes Zink ſcheint er aber nie geſehen zu haben (in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae [1606] ſpricht er gar von dem Zink als einer ſalzartigen, dem Vitriol ähnlichen Subſtanz: Chalcanthum cognatum est cum alumine; — — cognata est ei aerugo, chrysocolla, quae est quasi putrefacta aerugo, item Zinckum dictum); auch iſt ein Brief von ihm uns aufbewahrt worden, worin er ſich beklagt, daß er es nicht erhalten könne. Die Urſache hiervon war vielleicht, daß, wie Pott in ſeiner Dissertatio de zinco verſichert, der Verkauf des Zinks vom Harz gegen das Ende des 16. Jahrhunderts durch den Herzog Julius von Braunſchweig-Lüneburg verboten war, wahrſcheinlich weil dieſer mit Alchemiſten viel verhandelnde Fürſt glaubte, es ſei beſonders anwendbar zur Metallveredlung. Und doch hatte Libavius, ohne es zu wiſſen, Zink, und er kannte es genauer, als irgend einer ſeiner Zeitgenoſſen oder nächſten Nachfolger. In ſeiner Abhandlung de natura metallorum, welche zuerſt 1597 erſchien, erzählt er, in Oſtindien gebe es eine beſondere Art Zinn, welche Calaëm genannt werde. Davon ſei im vorigen Jahre nach Holland gekommen, und Freunde haben ihm Einiges davon mitgetheilt. Er beſchreibt nun ſeine äußeren Eigenſchaften ſehr genau, und vergleicht es mit den anderen Metallen. Er verſichert, es ſei kein Zink (Conterfey), wie Einige behauptet haben (quidam arbitrati sunt, esse aes album, quod contrafinum vocant, sed non est); es ſei anders auf der Schnittfläche und im Bruch. Von dem Wismuth unterſchied er es, wie ſchon oben, Seite 112, angegeben wurde.

Es ſei klingend, weshalb es die Spanier Tintinazo nennen ſollen (tintinare, klingen; iſt die Benennung nicht eher verderbt aus Tuttanego, wie früher auch das oſtindiſche Zink bezeichnet wurde?). Er beſchreibt nun noch genau die Oxydation des Zinks durch Verbrennung (vergl. unten Zinkoxyd); es bilde ſich dabei eine pompholyx, quae non differt a pompholyge illa, quam reddit cadmia argentaria aut cypria, qualisque in orichalco faciendo consistit. Er kommt zu dem Schluſſe, nicht daß das neue Metall auch in dem gewöhnlichen Galmei enthalten ſei, ſondern ut calaëm conflatum sit ex argento et cadmia, quae arsenico et argento vivo constat; das Silber ſei es, welches ihm die metalliſchen Eigenſchaften gebe, aber wegen der arſenikaliſchen und mercurialiſchen Beimiſchungen ſei das Silber nicht leicht zu trennen. Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Die Unſicherheit über das Verhältniß des Galmei's zum Zink, über die chemiſche Eigenthümlichkeit des letzteren Metalls, dauerte während des 17. Jahrhunderts noch fort. Glauber gab zwar in ſeiner Schrift »Teutſchlands Wohlfarth« (1657) an, der Galmei ſei eine Zinkminer, und Homberg, welcher 1695 über die Verwandlung des Kupfers in Meſſing durch Zink oder Galmei Unterſuchungen anſtellte, ſagte beſtimmt, der Galmei ſei das Erz des Zinks, aber noch Lemery hielt 1675 das Zink für identiſch mit Wismuth (vergl. Seite 111). Boyle nennt das Zink unter dieſem Namen und als Spelter; letzteres Wort heißt eigentlich Spiauter, und ſcheint indiſchen Urſprungs zu ſein, da das indiſche Zink vorzugsweiſe ſo bezeichnet wurde. — Faſt allgemein glaubte man auch noch, das aus Kupfer und Galmei bereitete Meſſing enthalte den letzteren als ſolchen, nicht ausſchließlich das in ihm enthaltene Metall. Stahl führt, an Agricola's Anſicht (Seite 115) erinnernd, das Meſſing noch in ſeinem Specimen Becherianum (1702) als Beweis dafür an, eine Erde könne ſich mit einem Metall zu einer ductilen Legirung verbinden; cadmia sub ipsa commixtione cum metallo, seu cupro, est adhuc atque manet terrea substantia. Richtiger behauptete das Gegentheil Kunkel in ſeinen »Anmerkungen von denen principiis chymicis« (1677) und in ſeinem Laboratorium (um 1700 geſchrieben, 1716 publicirt); am letzteren Orte ſagt er: »Ich habe auch vor dieſem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei ſeinen mercurialiſchen« (metalliſchen) »Theil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Meſſing machte. Denn du wirſt ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer tingire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen ſonſt das

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färben würde.« Darauf sagte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Schwefel« (1718): »Daß der Galmey freilich in der trockenen erdischen Form, wie er aus den Goßlarischen Oefen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, sondern erst eine metallische Gestalt gewinnen müsse, hätte Kunkel aus dem Goßlarischen Messingmachen anmerken können, da die Töpfe, nebst dem Kupfer und Galmey, auch viel verbrennliches Wesen vom Kohlen-Gestiebe in sich enthalten, auch eben deßwegen der Zink, weil er solche metallische Gestalt hat, so schnell in das geflossene Kupfer eingehet«.

So war es endlich ausgesprochen (und Stahl's Schule erkannte es an), daß der Galmei Kupfer zu Messing macht, indem sich vorher aus ihm Zink bildet, und daß das Zink das Metall des Galmei's ist. Henkel meldete in seiner Pyritologia 1725, er könne aus dem Galmei das Zink darstellen, verschwieg jedoch die näheren Umstände dieser Operation. In England scheint seit 1730 etwa die Darstellung des Zinks im Großen stattgefunden zu haben. Aber noch G. Brandt sagte 1735 in den Denkschriften der Upsaler Akademie, man könne den Galmei nicht für sich zu Zink reduciren, sondern nur bei Gegenwart von Kupfer. Daß das erstere doch möglich sei, wenn man die Reduction in verschlossenen Gefäßen ausführe, zeigten A. v. Swab 1742 und Marggraf 1746.

Brandt rechnete 1735 das Zink zu den Halbmetallen; die Eigenthümlichkeit desselben wurde 1743 durch Malouin bestätigt. Lassone suchte 1772 zu beweisen, der Phosphor müsse ein Bestandtheil des Zinks sein; er stützte sich dabei auf die Aehnlichkeit in den Flammen beider Körper, und zur weiteren Unterstützung führte er auch die Phosphorescenz der Zinkblumen an (daß der Ofengalmei phosphorescire, hatte schon Henkel 1744 bemerkt). Auch Wenzel nahm in seiner Einleitung zur höheren Chemie (1773) den Phosphor als einen Bestandtheil des Zinks an.

Daß das Zink bei erhöhter Temperatur dehnbar sei, entdeckten 1805 die Engländer Hobson und Sylvester zu Sheffield.

Löslichkeit des Zinks in Alkali.

Boyle, in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675), führte bereits an, flüchtiges Laugensalz löse Zink auf. Lassone machte 1775 auf dasselbe aufmerksam, und zeigte 1777, daß es auch ätzendes fixes Alkali thue. (Den gewöhnlichen Gehalt des Zinks an anderen Metallen übersah man damals noch.) Durch Erhitzen von Zink-

blumen mit Salpeter und Auflöſen der kauſtiſchen Maſſe glaubte Respour 1668 ein Alkaheſt bereiten zu können (vergl. Theil II, Seite 243).

Daß in dem Galmei der Zinkkalk mit Kieſelerde verbunden ſei, zeigte Bergman 1779. Derſelbe behauptete damals ſchon, daß in einem engliſchen Zinkerz (Zinkſpath) Kohlenſäure mit dem Zinkkalk verbunden ſei, und beſtimmte die Menge des letzteren richtig zu 65 Procent. (Sage hatte hingegen 1770 behauptet, in dieſem Erz ſei Salzſäure enthalten.) Bergman's Wahrnehmung wurde überſehen, und unter Galmei das kieſelſaure wie das kohlenſaure Zinkoxyd begriffen, bis Jonas Smithſon 1803 dieſe beiden Mineralien wieder unterſchied. Genauere Unterſcheidung des Galmei's.

Das Zinkoxyd, welches bei dem Bearbeiten zinkhaltiger Subſtanzen ſublimirt, ſammelten bereits die Alten; wie ſchon oben bemerkt, wurde es wie der Galmei als Cadmia bezeichnet. *Γεννᾶται ἡ καδμεία ἐκ τοῦ χαλκοῦ καμινευομένου, προσιζανούσης τῆς λιγνύος τοῖς τοίχοις καὶ τῇ κορυφῇ τῶν καμίνων* (Cadmia entſteht bei dem Schmelzen des Erzes [Meſſings] in Oefen, indem der Rauch an die Wände und den oberen Theil der Oefen ſich anſetzt), ſagt Dioskorides; er fügt hinzu, auch bei dem Verbrennen des Pyrites (Kieſes) und in Silberſchmelzöfen bilde ſich Cadmia. Daſſelbe berichtet Plinius. Das feiner zertheilte Zinkoxyd (die Zinkblumen) wurde als Pompholyx unterſchieden; nach Dioskorides ſublimirt dieſe, wenn bei der Meſſingbereitung ſehr viel Cadmia angewandt wird; gefliſſentlich wurde ſie auch dargeſtellt, indem Cadmia mit Kohle zum Verbrennen in einen Feuerraum gebracht wurde, der mit einem andern Raume in Verbindung ſtand, wo ſich das gebildete Zinkoxyd abſetzte. *Πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büſcheln Wolle), meint Dioskorides; auf dieſelbe Vergleichung hin heißt ſie bei den Alchemiſten des Mittelalters lana philosophica. Wegen der Aehnlichkeit des durch Verbrennung gebildeten Zinkoxyds mit Schneeflocken wird es bei den Alchemiſten auch als nix alba bezeichnet, woraus die Benennungen »weißes Nichts« und »nihilum album« entſtanden. Zinkoxyd.

Ueber die Kenntniſſe der Araber und der Alchemiſten bis zum 16. Jahrhundert in Betreff des Zinkoxyds habe ich ſchon oben berichtet. Bei Libavius um 1600 heißt die Pompholyx spiritus volatilis cadmiae. In ſeiner oben angeführten Unterſuchung über das Calaëm der Indier wird zuerſt der Bereitung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Zinks erwähnt.

Metallum in ignem illatum cum urgetur follibus, expirat initio halitus paucos; sed mox ardere incipit totum, omnique abjecta metallica natura in pompholygem seu thutiam Arabum resolvitur, quae nihil est aliud quam pars metalli mercurialis, coagulata quidem, sed non fixa. Si adjicias halonitrum, flagrat luculentius et pertinacius. Libavius beobachtete auch zuerſt die Farbenveränderung des Zinkoxyds in der Hitze; mirum est, favillam istam (das Oxyd) in igni totam esse auream, sed extra ignem plane niveam.

Zinkvitriol. Bereits im 14. Jahrhundert ſoll in Kärnthen Zinkvitriol geſotten worden ſein, aber dieſe Angabe iſt nicht wohl verbürgt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Baſilius Valentinus des weißen Vitriols; in dem erſten Buche ſeines letzten Teſtaments ſagt er: »Man ſehe die ▽« (Waſſer) »zu Goslar an, wie einen ſchönen weißen und rothen Vitriol findet man daſelbſt«. Doch muß das Präparat wenig in Aufnahme gekommen ſein, da die Kunſt, es zu ſieden, im 16. Jahrhundert als eine neue Entdeckung auftritt. In dieſer Zeit geſchah dies am Harz zu Goslar, und zwar durch Auslaugen geröſteter Erze. Es wurde damals als weißer Vitriol (chalcanthum oder atramentum candidum nennt ihn Agricola in der Theil III, Seite 64 mitgetheilten Stelle) oder Erzalaun benannt, auch als Galizenſtein (der Urſprung dieſes Namens iſt unbekannt; auch der Eiſenvitriol wird zu jener Zeit manchmal als grüner Galizenſtein bezeichnet).

Die Beſtandtheile des weißen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die Schwefelſäure (über die Erkenntniß derſelben in den Vitriolen vergl. Theil III, Seite 304 ff.) in ihm verbunden ſei. N. Lemery meint 1675 in ſeinem Cours de chymie, dieſer ſei der Vitriol, welcher am wenigſten Metalliſches enthalte: le vitriol blanc est le plus dépuré de substance metallique, aber er ſagt nicht, was ſtatt deſſen darin ſei. Sein Sohn L. Lemery ſagt 1707 in einer Abhandlung über die Vitriole, der weiße ergebe dieſelben Beſtandtheile wie der grüne; St. F. Geoffroy 1713, in ihm ſei die Vitriolſäure entweder mit Galmei verbunden, oder mit einer eiſenartigen Erde, die mit Blei oder Zinn gemiſcht ſei. Cl. J. Geoffroy kam 1727 der Zuſammenſetzung des weißen Vitriols ziemlich auf die Spur; er ſuchte ihn aus Galmei und Schwefelſäure darzuſtellen, erhielt aber immer (wegen des unreinen Galmei's) ein grünes Salz, ſo daß er den Gegenſtand, ohne ihn aufklären zu können, verlaſſen mußte. Boerhave meint 1732

a new plan, and to make a new division of the Kingdom, which they did, and
divided it into Twenty Circuits, and appointed Judges to go the Circuits, and
to hear and determine Causes, and to punish Offenders, and to keep the Peace
in the Counties; and they appointed Sheriffs to execute the Judgments of the
Judges, and to keep the Peace in the Counties; and they appointed Justices of
the Peace to keep the Peace in the Counties; and they appointed Coroners to
inquire into the Deaths of Persons; and they appointed Constables to keep the
Peace in the Towns; and they appointed Tithingmen to keep the Peace in the
Tithings; and they appointed Hundredors to keep the Peace in the Hundreds;
and they appointed Aldermen to keep the Peace in the Cities; and they appointed
Mayors to keep the Peace in the Cities; and they appointed Recorders to keep
the Peace in the Cities; and they appointed Sheriffs to keep the Peace in the
Cities; and they appointed Justices of the Peace to keep the Peace in the
Cities; and they appointed Coroners to inquire into the Deaths of Persons in
the Cities; and they appointed Constables to keep the Peace in the Towns in the
Cities; and they appointed Tithingmen to keep the Peace in the Tithings in the
Cities; and they appointed Hundredors to keep the Peace in the Hundreds in the
Cities; and they appointed Aldermen to keep the Peace in the Cities; and they
appointed Mayors to keep the Peace in the Cities; and they appointed Recorders
to keep the Peace in the Cities; and they appointed Sheriffs to keep the Peace
in the

Chlorzink. pidis calaminaris bereiten; man ſoll Galmei mit ſtarker Salzſäure digeriren und die Löſung ſtark erhitzen, ſo gehe das Phlegma davon und es bleibe »ein dickes oleum, ſo fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht ſonderlich corroſiviſch, denn der spiritus salis hat ſich an dem Galmei matt gefreſſen und alſo ſeine Schärfe dadurch verloren. Dieſes oleum muß vor der Luft wohl verwahrt werden, ſonſten es in wenig Tagen viel Luft an ſich zeucht, und zu Waſſer wird.« Daß die geſättigte Auflöſung des Zinks in Salzſäure bei ſtarker Hitze einen Theil ihrer Säure fahren läßt, beobachtete Wenzel 1777. Zinkbutter durch Deſtillation von Zinkblumen mit Salmiak ſtellte Hellot 1735 dar; durch Deſtillation von Zink mit Queckſilberſublimat Pott 1741. Daß Zink in dephlogiſirter Salzſäure (Chlor) zu einer butterähnlichen Subſtanz zerfließe, beobachtete zuerſt der Leipziger Profeſſor Galliſch in ſeiner Abhandlung de acido salis ejusque dephlogisticatione (1782); daß dies bei fein vertheiltem Zink unter Feuererſcheinung geſchehe, Weſtrumb 1790.

Cadmium. Die Entdeckung des Cadmiums wurde im Frühjahre 1818 von Seiten mehrerer Chemiker gleichzeitig bekannt. Stromeyer*) hatte bereits im Herbſt 1817 zuerſt das Vorkommen dieſes Metalls beachtet, bei der Unterſuchung eines aus der chemiſchen Fabrik zu Salzgitter bezogenen kohlenſauren Zinkoxyds, welches er in mehreren Hildesheimiſchen Apotheken antraf; das aus dieſem dargeſtellte Zinkoxyd zeigte, ohne Eiſen zu enthalten, einen Stich in's Gelbliche, und Stromeyer erkannte daß dies von der Beimiſchung des Oxyds eines neuen Metalls herrühre, das er auch, aber nur in kleiner Menge, in mehreren anderen Sorten Zinkoxyd und in metalliſchem Zink auffand. Stromeyer war mit der Unterſuchung deſſelben beſchäftigt, als auch Hermann zu Schönebeck das neue Metall entdeckte. Dieſer hatte Zinkoxyd, welches in Schleſien als Nebenproduct gewonnen

*) Friedrich Stromeyer war 1778 zu Göttingen geboren. Er wandte ſeine Studien anfangs der Botanik, ſpäter der Scheidekunſt zu, in welcher er ſich hauptſächlich unter Vauquelin ausbildete, und ſtarb als Profeſſor der Chemie zu Göttingen 1835. Von ihm erſchienen: »Tabellariſche Ueberſicht der chemiſchen einfachen und zuſammengeſetzten Stoffe« (1806); »Grundriß der theoretiſchen Chemie« (2 Thle. 1808); »Unterſuchungen über die Miſchung der Mineralkörper« (1821).

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quittengelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der cadmia fornacum, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Cadmium.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als κασσίτερος) und den Römern (als plumbum candidum oder als stannum) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Zinn. Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch κασσίτερος wiedergiebt,

Bekenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

welches man ſpäter wiederum mit Zinn überſetzte; was κασσίτερος damals bedeutete, iſt indeß ungewiß, und zudem iſt in jener Ueberſetzung für Bedil in einzelnen Fällen auch μόλιβος (Blei) geſetzt. Es läßt ſich ſomit nicht erweiſen, daß die Iſraeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, ſo wurde es von dem Blei nicht ſo genau unterſchieden, daß beide Metalle ſtets mit verſchiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenſo ungewiß ſtellt ſich bei näherer Unterſuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den öſtlich wohnenden Völkern gebracht haben ſollen, Zinn geweſen ſei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß κασσίτερος der Griechen unbedenklich für unſer Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. ſagt, κασσίτερος komme von den Caſſiteriden, Inſeln, deren Lage er nicht kannte, die aber ſpäter allgemein als britanniſche Inſeln betrachtet wurden. Unentſchieden iſt es, ob dieſen Inſeln dieſer Name von dem Metall, das ſich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte ſeines Vorkommens erhalten habe; ebenſo unentſchieden, der Sprache welches Volkes das Wort κασσίτερος eigentlich entſtamme. Bei den Griechen findet es ſich ſchon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieſer von der ſo bezeichneten Subſtanz angiebt, läßt nicht entſcheiden, ob unſer heutiges Zinn damit gemeint ſei; es ſpricht ſogar mehr gegen dieſe letztere Anſicht als für ſie. Mit jenem Metall waren die Beinſchienen, Harniſche und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt ſo für lange Zeit, was κασσίτερος eigentlich geweſen ſei; eine zinnhaltige Legirung ſcheint indeß Ariſtoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verſtehen, wo er in ſeiner Schrift de mirabilibus auscultationibus ſagt, Celtiſcher κασσίτερος ſolle leichter ſchmelzen als Blei, ſogar ſchon im Waſſer, auch färbe es ab.

Beſtimmter läßt ſich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unſerer Zeitrechnung unter κασσίτερος unſer heutiges Zinn gemeint geweſen ſei; wenigſtens war dieſes ſicher das plumbum candidum oder album der Römer, und Plinius ſagt ausdrücklich, plumbum candidum und cassiteron ſeien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als plumbum nigrum und plumbum candidum oder album bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht weſentlich verſchieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten Eines Metalls, als zwei verſchiedene Metalle geſehen zu haben ſcheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, ſagt er.) Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) ſei theurer als das Blei; man ſage, es werde aus den Caſſiteriden im atlantiſchen Ocean geholt, gewiß aber ſei es, daß es in Portugal und dem ſpaniſchen Gallicien vorkomme. Dieſes unterſcheide ſich dadurch vom Blei, daß in dem erſteren kein Silber enthalten ſei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geſchmolzen auf Papier gegoſſen dieſes wohl durch ſein Gewicht, aber nicht durch ſeine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es ſei nicht ſo biegſam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, ſagt Plinius, die Biegſamkeit von Zinn und Blei mit der von dürren und feuchten Subſtanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche ſpäter allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieſes Metalls gebildet wurde. Bei Plinius ſelbſt iſt aber stannum nicht Zinn, ſondern es ſcheint zur Bezeichnung verſchiedenartiger Metalllegirungen gebraucht worden zu ſein. Plinius erwähnt deſſelben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder ſilberhaltigen Erzen) ſpricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, ſo viel Unſicheres auch ſonſt dieſe Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht iſt, ob Plinius von den

*) Hinſichtlich der Angabe dieſes Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, ſcheint ſich Plinius zu widerſprechen, ſofern er kurz vorher ſagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu ſehen, Silber ſchmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausſpruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieſes (die entſtehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüſſig werde (ſo daß ſchon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabſichtigt iſt)?

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

verschiedenen Producten, die in drei Perioden Eines Schmelzprocesses sich bilden, redet, oder von drei verschiedenen Schmelzprocessen (Ausschmelzen silberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Glätte). Auch entstehe stannum durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (fit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zusatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälscht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, sofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemischt zur Darstellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundusina [von Brindisi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erst seit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateinischen Schriftstellern das griechische κασσίτερος durch stannum wiedergegeben ist.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer seiner auszeichnenden Eigenschaften, so namentlich seines Geschreies (des Geräusches bei dem Biegen). In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum; stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verkalkenden Substanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (spröde Legirungen giebt), praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal diabolus metallorum, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur sehr wenig zunimmt). Plinius spricht nicht von der Verzinnung des Eisens. Noch Agricola nennt diese nicht, da wo er in seiner Schrift de natura fossilium von den Mitteln spricht, Eisen gegen Rost zu schützen, aber in derselben Schrift erwähnt er später dieser Kunst. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes sevum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Doch scheint die Verzinnung des Eisens damals wenig allgemein gewesen zu sein, denn man findet gewöhnlich angegeben, sie sei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erst hundert Jahre später kam sie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Versuche gemacht, diesen Gewerbszweig einzuführen, und seit 1726 einzelne Fabriken errichtet. Verzinnen.

So früh auch bekannt war, daß sich das Zinn leicht verkalken läßt, so spät erst wurden die verschiedenen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden. B. Pelletier zeigte zuerst 1792, daß sich das Zinn in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen und so zwei Reihen von Salzen bilden kann. Proust führte Pelletier's Untersuchungen weiter aus. Doch herrschte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff; so hielten einige Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnasche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerstoff enthalte, als das jetzt sogenannte Zinnoxydul. Berzelius unterschied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflösung des Metalls durch Salzsäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wässerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieselbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt so viel Sauerstoff als das erstere. Diese Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelst Zinn und Salpetersäure dargestellte seien im Sauerstoffgehalt verschieden, gründete sich hauptsächlich auf ihr verschiedenes chemisches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demselben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid sich verhalte, wie der Sauerstoffgehalt in dem Zinnoxydul und dem mit Salpetersäure bereiteten Zinnoxyd, woraus zu schließen war, das in dem wässerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoxyd habe denselben Sauerstoffgehalt, wie das mit Salpetersäure bereitete. Auch Gay-Lussac äußerte 1816 die Vermuthung, das aus wässerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeschiedne Zinnoxyd sei Oxyde des Zinns.

dieselbe Oxydationsstufe, wie das unlösliche mit Salpetersäure dargestellte Zinnoxyd, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoxyds, worin auf dieselbe Menge Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten sei, als in dem Oxydul, war somit widerlegt; daß die erstere Verbindung doch existirt und wie sie dargestellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn. Von der Verbindung des Schwefels mit geschmolzenem Zinn spricht Kunkel in seinem Laboratorium chymicum; sie war indeß schon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieser Verbindung der Sublimation derselben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zusatz; doch drückt er sich so unbestimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnsulfids zugeschrieben werden darf; ebensowenig weiß ich, ob er sonst wo sich so deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geschieht, als den Entdecker dieser Verbindung ansehen kann. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Judengold, aurum mosaicum oder musivum, Musivgold u. s. w. genannt; damals auch stellte man es schon durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieser Zubereitung hielt man es für queckſilberhaltig und gebrauchte es als antisyphilitisches Mittel. Vollständigere Versuche über seine Zubereitung stellte zuerst der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abwesenheit des Queckſilbers in dieser Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchst oxydirtem Zinn, Proust 1805 Schwefel und Zinn mit sehr wenig Sauerstoff verbunden für die Bestandtheile des Musivgoldes. J. Davy und Berzelius bewiesen 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs in dieser Verbindung.

Chlorzinn. Libavius erwähnt in seiner Praxis alchymiae (1605) und in seinem Syntagma selectorum arcanorum (1611) der rauchenden Flüssigkeit, welche man durch Destillation des Zinns (oder Zinnamalgams) mit Queckſilbersublimat erhält. Diese Flüssigkeit heißt bei ihm liquor oder spiritus argenti vivi sublimati, später gewöhnlich spiritus fumans Libavii oder auch manchmal fumigatorium perpetuum joviale. Daß sie mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarre, bemerkte Demachy 1770. Wässeriges

Zinnchlorid, durch Auflöſen von Zinn in Königswaſſer, iſt ſeit ungefähr 1630 bekannter, wo Drebbel ſeine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Löſung des Zinns in reiner Salzſäure wurde lange mit der in Salpeterſalzſäure verwechſelt; B. Pelletier unterſchied ſie zuerſt 1792. — Aus der erſteren Löſung ſtellte den Zinnbaum zuerſt Ilſemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Salpeterſaures Zinn.

Boyle bemerkte in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpeterſäure das Zinn mehr zerfrißt als auflöſt; in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen ſchon angegeben, daß die Auflöſung des Zinns in (verdünntem) Scheidewaſſer leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beſchäftigte ſich viel damit, die Auflöſung des Zinns in Salpeterſäure zuwege zu bringen, und giebt in ſeinem Laboratorium chymicum an, man müſſe das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhitzung zu vermeiden; in der Wärme ſchlage ſich weißer Zinnkalk nieder.

Blei.

Daß den Iſraeliten das Blei bekannt geweſen ſei, wird daraus geſchloſſen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Teſtaments unter dem Wortlaut Oferet Erwähnung findet, in der älteſten griechiſchen Ueberſetzung bereits durch μόλιβος wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unſer jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß ſchon bemerkt, daß zu den Zeiten der Iſraeliten, wenn Blei und Zinn damals ſchon bekannt waren, dieſe Metalle doch noch oft verwechſelt worden zu ſein ſcheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erſt bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterſchieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausſchmelzen ſilberhaltigen Bleierzes ſagt, habe ich ſchon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Waſſerleitungen, und Plinius giebt an, das Blei könne nicht ohne Zinn, ſo wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöthet werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Bleioxyd.

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterſchieden. Molybdaena und

Bleioxyd. galena ſcheinen bald Bleiglanz, bald verkalktes Blei zu bedeuten. Dioskorides ſagt, gebranntes Blei werde dargeſtellt, indem man dünne Bleiſtreifen mit Schwefel erhitze und beſtändig umrühre, bis das Blei zu Aſche verbrannt ſei; er warnt vor dem ſchädlichen Dunſt, der hierbei aufſteige. Aber er giebt auch an, daß Andere bei dieſer Darſtellung ſtatt des Schwefels Bleiweiß zuſetzen, und daß noch Andere das Blei ohne Zuſatz bei ſtärkerem Feuer unter ſtetigem Umrühren erhitzen, was aber eine ſchwierigere Darſtellungsweiſe ſei, da das Product dann leicht die Farbe der Bleiglätte annehme. Außer dem, was bei Dioskorides *μόλυβδος κεκαυμένος* (gebranntes Blei, bei Plinius plumbum ustum) heißt, wird noch eine ähnliche Subſtanz als *σκωρία μολύβδου* (Bleiſchlacke, scoria plumbi) unterſchieden, welche gelblich von Farbe und glaſig ſei; eine andere als *μολύβδαινα* (Bleiglätte, galena), welche der Silberglätte gleiche, gelb und glänzend ſei, in den Oefen, wo Silber bereitet werde, entſtehe, und zur Bereitung von Pflaſtern diene; eine andere als *σκωρία ἀργύρου* (Silberſchlacke, scoria argenti bei Plinius, welcher ſagt, ſie ſei der molybdaena ähnlich); endlich noch eine als *λιθάργυρος* (Silberglätte), welche aus Blei oder Silber gebrannt werde. So betrachtete man die verſchiedenen Abarten einer und derſelben Subſtanz als ganz verſchiedene Körper. — Dioskorides und Plinius geben noch an, die Molybdäna komme auch natürlich vor; der Letztere ſagt, zum Unterſchied werde die in Silberöfen durch Brennen erzeugte molybdaena metallica genannt *).

Mennige. Das rothe Bleioxyd wurde ſchon zu Plinius' Zeit dargeſtellt; doch war es nach dieſem nur Wenigen bekannt. Minium bedeutet bei ihm ſowohl Zinnober als auch Mennige, und die Nachrichten über beide Subſtan-

---

Bleiglas. *) In mehreren Arten antiken Glaſes hat man ziemliche Quantitäten Bleioxyd gefunden, was es wahrſcheinlich macht, daß die Anwendung des Bleioxyds zur Glasbereitung den Alten bekannt geweſen ſei. Den Glasflüſſen, welche Edelſteine nachahmen ſollen, Bleioxyd zuzuſetzen, ſchrieb Porta in ſeiner Magia naturalis (1567) vor.

Bleiglaſur. Geber ſagt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii, man ſolle Kochſalzlöſung in vase terreo plumbato, et non in metallo, abdampfen; iſt hier die Rede von einem mit Bleiglaſur verſehenen irdenen Geſchirre? Mit Beſtimmtheit wird der Bleiglaſur vom 13. Jahrhundert an erwähnt; Albertus Magnus ſpricht in ſeiner Schrift de Alchymia von der Glaſur mit Mennige, Petrus Bonus von Ferrara, der in der erſten Hälfte des 14. Jahrhunderts lebte, in ſeiner Margarita pretiosa von der Anwendung einer Miſchung von Zinn und Blei zu demſelben Zwecke.

zen ſind unſicher, da vielfache Verwechſelungen zwiſchen ihnen ſtattfanden (vergl. auch die Geſchichte des Zinnobers). Plinius ſagt, außer dem minium, welches argentum vivum gebe, exiſtire noch ein anderes, das aus (bleihaltigen) Silber- oder Bleierzen erhalten werde; dieſe, in Oefen geröthet, gebrannt und gemahlen, geben ein secundarium minium, perquam paucis notum. An einer andern Stelle ſagt er, Sandarach (rothes Schwefelarſenik) werde nachgemacht aus gebranntem Bleiweiß, ex cerussa in fornace cocta, und anderswo auch ausdrücklich, das Bleiweiß werde durch Feuer roth; cerussa, si coquatur, rufescit. (Auch Dioskorides ſagt, man brenne das Bleiweiß, bis es roth wie Sandarach werde.) Später bedeutet minium, welches alſo zuerſt zur Bezeichnung des Zinnobers gebraucht wurde, immer die Verfälſchung des Zinnobers oder das rothe Bleioxyd. Unter dieſem Namen wird das letztere in den lateiniſchen Ueberſetzungen von Geber's Schriften angeführt (z. B. in der Summa perfectionis magisterii: plumbum aduritur et fit minium); ebenſo heißt es bei Albertus Magnus und allen Folgenden. Mennige.

Scheele wußte bereits, daß die Mennige durch wäſſeriges Chlor dunkel gefärbt wird; eine gleiche Wirkung beobachtete ſchon Prieſtley von der Salpeterſäure. Prouſt und Vauquelin gaben über die Bildung des braunen Bleioxyds nähere Auskunft. Braunes Bleioxyd.

Daß eine Miſchung aus Blei und Zinn ſich beſonders leicht und mit Aufſchwellen verkalkt und dabei eine Art Verbrennung zeigt, hebt Stahl in ſeiner Schrift von dem sulphure (1718) hervor; er erwähnt auch, daß Glauber hieraus den Schluß gezogen habe, in dem Blei ſtecke ein Salpeter, der mit dem Schwefel des Zinns ſich entzünde.

Das natürlich vorkommende Schwefelblei ſcheint, wie ſchon oben bemerkt, den Alten bereits bekannt geweſen zu ſein. Doch dauerte es lange, bis ſeine Zuſammenſetzung richtig eingeſehen wurde, ſo daß noch Kunkel den Schwefelgehalt deſſelben leugnete. Daß das Eiſen bei dem Erhitzen mit Schwefelblei aus dieſem das Metall abſcheidet, wußte Boyle und empfahl dieſe Methode in ſeinem Previous hydrostatical way of estimating ores zur Bereitung des Bleies im Großen. — In der Bildung des Schwefelbleies aus bleihaltigen Flüſſigkeiten mit gewiſſen ſchwefelhaltigen Subſtanzen lernte man eine Reaction auf das erſtere Metall kennen, und da die Auffindung des Bleies eine der erſten Beſtrebungen der analytiſchen Chemie auf Schwefelblei. Nachweiſung des Bleies.

Schwefelblei. naſſem Wege war und hauptſächlich die fortgeſetzte Unterſuchung dieſes Gegenſtandes zur Anwendung des Schwefelwaſſerſtoffs in der Analyſe führte, ſo mögen einige genauere Angaben über dieſe Reaction hier beigebracht werden.

Anlaß zu der Aufſuchung von Mitteln, durch welche man Blei in Flüſſigkeiten nachweiſen könne, gab hauptſächlich die Verfälſchung des Weins mit jenem Metall. — Schon bei den Römern, wo man bereits eingekochten Moſt anwandte, um ſchlechtere Weine zu verbeſſern, empfahlen die Schriftſteller über Landwirthſchaft, das Einkochen in bleiernen Gefäßen vorzunehmen. Ungewiß iſt, ob man damals ſchon an dem Blei die Eigenſchaft, dem Weine die Säure zu benehmen, erkannt habe; Plinius ſpricht von der Anwendung des Bleies bei ſaurem Weine, die aber nicht geſchah, um dieſe Eigenſchaft aufzuheben, ſondern um ihr Daſein gewiſſer zu erkennen; die Probe, ob ein Wein ſauer werden wolle, war damals die, daß man einen Bleiſtreifen hineinlegte und zuſah, ob dieſer ſeine Farbe verändere (angegriffen werde). Später wird die Verſüßung des Weins durch Blei erſt wieder durch Andreas Jeſſner angegeben, welcher in ſeiner »Kunſtkammer« (1595) ſagt, der Wein bleibe ſüß, wenn man drei bis vier Pfunde Blei in das Faß lege. Die Verfälſchung des Weins mit Bleiglätte iſt neueren Urſprungs; der Tübinger Profeſſor Johann Zeller berichtet in ſeiner Dissertatio de docimasia vini lithargyrio mangonisati (1707), dieſer Betrug ſei in Frankreich aufgekommen. In dieſem Lande wurde demſelben in der That ſchon 1696 durch eine Verordnung zu wehren geſucht; zu derſelben Zeit kommt dieſe Weinverfälſchung auch in Deutſchland, namentlich in Würtemberg, vor.

In den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher von 1696 werden mehrere Unterſuchungen von Wein, der mit Bleiglätte verfälſcht war, angeführt. Eberhard Göckel, Arzt zu Ulm, glaubte dieſen Zuſatz dadurch nachweiſen zu können, daß er den verdächtigen Wein mit Schwefelſäure miſchte und zuſah, ob er ſich trübte; der Freiburgiſche Profeſſor Johann Jacob Franz Vicarius prüfte auf dieſelbe Art, wandte aber ſtatt der Schwefelſäure fixes oder flüchtiges Alkali an. 1707 empfahl Zeller in der eben erwähnten Schrift als ein ſichereres Reagens auf Blei den Extract von Auripigment mit Kalkwaſſer (die Wirkung dieſer Flüſſigkeit auf Bleiſolution war ſchon früher bekannt; der franzöſiſche Arzt Peter Borel von Caſtres beſchrieb bereits in ſeinen Historiis et observationibus medico-physicis 1653 die Bereitung der Auflöſung von Auripigment und

Kalk, welche er von einem Apotheker zu Montpellier, Broſſan, gelernt hatte; dieſe Auflöſung heißt bei Borel aqua magneticae longinquo agens, weil ſie mit Bleieſſig gemachte Schriftzüge, ſelbſt durch viele Blätter Papier oder ein Brett hindurch, durch ihren Dunſt ſchwärze und ſichtbar mache). Zeller ſchrieb vor, eine Unze Auripigment und zwei Unzen gebrannten Kalk gepulvert mit ſo viel Waſſer eine Viertelſtunde lang zu kochen, daß man nachher zwei Unzen klare Flüſſigkeit abgießen könne; dieſe bildete die ſogenannte Würtemberger Weinprobe *), nach deren Anzeige man unbedenklich bei gerichtlichen Unterſuchungen verfuhr, bis 1779 Delius in Erlangen zeigte, daß bei ihrer Anwendung auch ein ſchwarzer Niederſchlag erfolgen kann, wenn kein Blei zugegen iſt. Fourcroy und Hahnemann ſchlugen 1787 gleichzeitig die Anwendung des mit Schwefelwaſſerſtoff geſättigten Waſſers zur Auffindung des Bleies vor; Fourcroy empfahl das reine Schwefelwaſſerſtoffwaſſer, Hahnemann das angeſäuerte, weil es nur das Blei, nicht das etwa im Wein enthaltene Eiſen, mit dunkler Farbe niederſchlage; zuerſt ſchrieb er vor, die Probeflüſſigkeit aus Kalkſchwefelleber mit Waſſer, Weinſtein und etwas Salzſäure, 1795, ſie aus Kalkſchwefelleber und Weinſäure zu bereiten; die ſo dargeſtellten Präparate wurden als Hahnemann'ſche Weinproben bezeichnet. Schwefelblei.

Das kohlenſaure Bleioxyd war den Alten bekannt. Schon im 4. Jahrhundert vor Chr. beſchreibt Theophraſt in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Steine) die Zubereitung des Bleiweißes; man ſetze Blei der Einwirkung von Eſſig aus, und kratze nach einiger Zeit die entſtehende Subſtanz ab. Das Abgeſchabte reibe und behandle man mit Waſſer; das zuletzt ſich abſetzende ſei ψιμύθιον. Dioskorides, Plinius und Vitruv berichten über dieſelbe Darſtellungsweiſe, die Erſteren erwähnen aber außerdem noch einer andern, wonach psimmythium oder cerussa auch ſo entſtehe, daß man die Auflöſung von Blei in Eſſig zur Trockne bringe. Es wurde ſonach eſſigſaures Blei mit dem Bleiweiß verwechſelt, ebenſo wie auch das gebrannte Bleiweiß von dem ungebrannten nicht genau unterſchieden worden zu ſein ſcheint. — Bleiweiß wird bei Geber erwähnt, der in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt: plumbum ponendo super vaporem aceti fit Bleiweiß.

*) Zeller ſelbſt und nach ihm wieder Demachy 1770 machten darauf aufmerkſam, daß auch andere Arten Schwefelleber dieſelben Dienſte thun, wie die aus Auripigment und Kalk bereitete.

Bleiweiß. cerussa; aber in ſeiner Schrift de investigatione magisterii glaubt er es zu reinigen, indem er es in eſſigſaures Salz verwandelt (vergl. bei eſſigſaurem Bleioxyd).

Allen Späteren iſt das Bleiweiß gleichfalls bekannt; Baſilius Valentinus rieth aber ſchon, zu chemiſchen Arbeiten ſelbſt bereitetes anzuwenden, weil das käufliche verfälſcht ſein könne. Wie ſchon Theophraſtos das Bleiweiß neben den Grünſpan geſtellt hatte, ſo galten dieſe beiden Körper bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts für ähnliche Verbindungen. Wie Geber glaubte, das Bleiweiß werde durch Auflöſen in Eſſig und Abdampfen nicht verändert, ſondern nur gereinigt, meinte auch Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Scobs Saturni solvitur acri aceto in lacteum liquorem, qui abstracta humiditate relinquit cerussam. N. Lemery behauptete in ſeinem Cours de chymie (1675), das Bleiweiß eigne ſich am beſten unter allen Bleipräparaten zur Auflöſung in Eſſigſäure, weil es ſelbſt ſchon ſolche Säure enthalte (à cause du vinaigre dont la ceruse est déja empreinte). Noch Macquer ſcheint 1778 geneigt, das Bleiweiß für eine Verbindung von Eſſigſäure mit Blei anzuſehen. Doch hatte Bergman ſchon 1774 in ſeiner Abhandlung de acido aëreo gezeigt, das Bleiweiß ſei nur kohlenſaures Bleioxyd (calx plumbi aërata).

Chlorblei. Die älteſte auf das Chlorblei Bezug habende Beobachtung iſt wohl die, welche Dioskorides anführt, daß λιθάργυρος (Silberglätte) mit Steinſalz und warmem Waſſer weiß werde. Nach der Entdeckung und Benennung des Hornſilbers wurde das analoge Chlorblei als Hornblei, plumbum corneum, benannt. Hornblei, aus der Löſung des Bleies in Scheidewaſſer durch Salzwaſſer gefällt, anſtatt Bleiweiß als Farbe anzuwenden, rieth Glauber in ſeiner Explicatio miraculi mundi 1656. — Die gelbe Farbe, welche aus Chlorblei und Bleioxyd beſteht und jetzt als Caſſeler Gelb bekannt iſt, wurde ſchon 1787 in England im Großen dargeſtellt; Turner, welcher damals ein Patent auf die Abſcheidung des Natrons aus Kochſalz durch Bleioxyd nahm, bereitete ſie durch Calcination des weißen Rückſtandes, der ſich hierbei bildet. Daß ſich das ſalzſaure Blei mit einem Ueberſchuß von Bleioxyd verbinden könne und dann bei der Calcination gelb werde, zeigte auch Vauquelin 1799.

Salpeterſaures Bleioxyd. Das ſalpeterſaure Bleioxyd kommt bereits in des Libavius Alchymia (1595) vor; es heißt hier calx plumbi dulcis. Fit per aquam for-

tem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locato. Fit instar crystallorum.

Daß eine Legirung aus Zinn und Blei leichtflüssiger ist, als jeder dieser Körper für sich, war schon zu Plinius' Zeit bekannt, wie aus seinen Angaben über das Löthen dieser Metalle hervorgeht (vergl. Seite 131). Ein noch leichtflüssigeres Metallgemisch durch Zusatz von Wismuth darzustellen, versuchte zuerst Newton, wie mehrere seiner Landsleute versichern. Homberg empfahl 1699 eine Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Blei, Zinn und Wismuth als besonders leichtflüssig zum Injiciren anatomischer Präparate. Die leichtflüssigste Mischung aus diesen Metallen darzustellen bemühten sich später besonders Valentin Rose der Aeltere und Margraf 1771 und d'Arcet 1775. Leichtflüssiges Metall.

Das Eisen war den Völkern des Alterthums, über welche wir die genauesten Kenntnisse haben, bekannt. Moses erwähnt des Eisens und der Oefen, in welchen dieses Metall geschmolzen wurde, und läßt die Bekanntschaft mit demselben bis vor die Sündfluth zurückgehen, indem er aus jener Zeit Tubalcain als einen Künstler in Erz und Eisen nennt. Bei Homer wird auf die Bearbeitung des Eisens hingewiesen; die Griechen verlegten die erste Bekanntschaft mit dieser Kunst in die fabelhafte Zeit des Prometheus und der Cyklopen; nach Hesiod wurde die Kenntniß des Eisens von Phrygien nach Griechenland durch die Daktyler gebracht, welche zur Zeit des Minos (nach Einigen in dem 15. Jahrhundert vor Chr.) nach Kreta kamen. Aber noch in späterer Zeit war der Gebrauch des Eisens einigen Europa nahe wohnenden Völkern unbekannt; Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. berichtet dies von den Massageten, einem scythischen Volksstamme. Sicher ist, daß früher allgemein zu der Bereitung vieler Geräthschaften, welche jetzt aus Eisen verfertigt werden, Kupferlegirungen angewandt wurden, daß überhaupt die Bearbeitung des Eisens und die Verbreitung des Gebrauchs desselben lange Zeit weit hinter der des Kupfers und seiner Legirungen zurückblieb. Isidorus sagt im 7. Jahrhundert: Ferri usus post alia metalla repertus est. Agricola stellt in seiner Schrift de veteribus et novis metallis die Angaben der Alten über die erste Bear- Eisen.

Eisen. beitung, Schmieden, Schweißen und Gießen, des Eisens zusammen: Fabricam ferrariam invenerunt Cyclopes, qui nobiles aerarii et ferrarii fabri fuerunt; conglutinationem ferri excogitavit Glaucus Chius; ejus fundendi artem Theodorus Samius.

Ueber die Darstellung des Eisens haben uns die Alten keine hinlänglich genaue Angaben hinterlassen, daß sie in Kürze mitgetheilt werden könnten, und zu einer weitläufigen Untersuchung ist hier nicht der Ort. Der Magneteisenstein scheint das Eisenerz gewesen zu sein, aus welchem hauptsächlich das Metall dargestellt wurde.

Reactionen. Nur wenige Anzeigen eines Eisengehaltes waren den Alten bekannt. Plinius sagt, wo Eisen natürlich vorkomme, werde dies leicht an der Farbe der Erde erkannt. Daß damals die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol durch Galläpfelsaft nachgewiesen wurde, habe ich im II. Theile, Seite 51, erwähnt. Wissenschaftlich angewandt wurde dieses Reagens durch Paracelsus, welcher mittelst desselben Eisen in Mineralwassern nachweisen lehrte. Daß Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, Blauholz und andere adstringirende vegetabilische Substanzen die Eigenschaft haben, mit Eisensolution eine schwarze Farbe zu geben, wußte Boyle; in dem zweiten Theil seiner Schrift: The usefullness of experimental philosophy (1671) gab er bereits an, wie man mit reinem Wasser schreiben könne (3 Theile calcinirter Vitriol, 2 Theile Galläpfel und 1 Theil arabisches Gummi sollen gepulvert auf Papier eingerieben werden; die mit reinem Wasser auf solches Papier gezogenen Schriftzüge färben sich sogleich schwarz). Boyle wandte auch den Magnet an, um Eisen nachzuweisen. Derselben Mittel, wie Boyle, bediente sich auch Fr. Hoffmann, um den Eisengehalt gewisser Mineralwasser nachzuweisen; der sich aus ihnen absetzende Ocker wirke nach passender Behandlung im Feuer auf den Magnet, und die Mineralwasser selbst geben frisch, ehe sich das Eisen aus ihnen abgesetzt habe, mit Galläpfeln eine purpurne Farbe, wenn wenig, eine schwarze, wenn viel Eisen darin enthalten sei. — Die Reaction auf Eisen mit Blutlaugensalz führte Marggraf 1751 in die analytische Chemie ein, bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Regen- und Schneewassers und verschiedener Berliner Brunnenwasser.

Vorkommen. Hinsichtlich des Vorkommens des Eisens will ich hier noch der Entdeckung desselben in vegetabilischen Substanzen und im Blute erwähnen. Die Nachweisung eines Eisengehaltes war lange Zeit dadurch unsicher

gemacht, daß noch im 17. Jahrhundert ausgezeichnete Chemiker, wie z. B. Becher (vergl. Theil I, Seite 178), das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen sich zeigende Eisen nicht für ausgeschiedenes, sondern für neu gebildetes hielten. N. Lemery zeigte 1702 vor der Pariser Akademie, daß manche Asche eisenhaltig ist, insofern eine magnetisirte Klinge auf sie einwirkt. Aber so eingewurzelt waren die alten Vorurtheile, daß St. F. Geoffroy noch 1705, als er bei der Verbrennung von Vegetabilien stets eisenhaltige Asche erhielt, an die Möglichkeit glaubte, dieses Eisen sei durch die Verbrennung neu erzeugt. L. Lemery bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. Geoffroy vertheidigte seine irrige Ansicht 1707; er behauptete, allerdings lasse sich Eisen künstlich erzeugen, denn Thon mit Leinöl getränkt und geglüht enthalte jetzt mehr von diesem Metall, als vor dem Glühen darin gewesen sei. Lemery widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener Menghini in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach. Vorkommen.

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon Plinius sagt, das Eisen sei sehr verschiedener Art, je nach dem Einfluß der Erde und des Himmels (der Herkunft). Einiges sei sehr weich, anderes fragile et aerosum. Was das letztere Beiwort ausdrücken soll, ist nicht klar; gewagt dürfte es sein, diesen Ausspruch dahin zu deuten, daß das brüchige Eisen Kupfer enthalte. Basilius Valentinus sagt in dem zweiten Buche seines letzten Testaments, da wo er von dem Eisenerz, aber mit steter Bezugnahme auf das daraus darzustellende Eisen, handelt: »Der Eisenstein nimmt die höchsten Metalla an sich, Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei, davon er spröd und ohnartig wird, aber Gold und Silber schaden ihm nicht, die machen ihn geschmeidig; welcher nun kupferflößig, oder mit geringen Metalls-Arten vermischt ist, der zerfällt auch leichtlich«. Agricola unterscheidet noch nicht die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit; er sagt in seiner Schrift de re metallica auch nur, das schlechteste Eisen, welches auf dem Ambos unter dem Hammer wie Glas zerspringe, sei ferrum fragile et aerosum; ihm indeß ist wohl zuzutrauen, daß er das letztere Wort in der bestimmten Bedeutung als kupferhaltig gebrauchte. Auf welchen Beimischungen die Kaltbrüchigkeit und die Rothbrüchigkeit des Eisens beruhen, untersuchte 1751 Brandt; er urtheilte, daß die erstere Eigenschaft auf einer Beimischung von Arsenik, Wismuth oder Spießglanz beruhe, die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

letztere auf einem Gehalt an Schwefelsäure. J. C. F. Meyer in Stettin erhielt 1780 aus Gußeisen einen weißen erdartigen Körper; er betrachtete ihn als die Ursache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferzen geschmolzenen Eisens, und stellte ihn aus solchem Eisen und aus diesen Erzen dar; er fand, daß man jenen Körper zu einem Korne von metallischem Aussehen schmelzen könne, und hielt ihn für ein neues Metall, welches er hydrosiderum oder Wassereisen nannte. Das weiße Pulver aus kaltbrüchigem Eisen, welches nach dem Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt, untersuchte 1781 auch Bergman; auch er schmolz es mittelst eines Flußmittels und Kohle zu einem metallischen Korne, und erklärte dieses für ein neues Metall, welches er siderum nannte. Aber schon 1784 berichtigte Meyer seine früheren Angaben dahin, das Wassereisen sei Eisen mit Phosphorsäure verbunden. Gleichzeitig fand dies auch Klaproth. Beide Chemiker bewiesen die Zusammensetzung des Wassereisens durch Synthese, analytisch zeigte sie zuerst Scheele 1785. So wurde erkannt, daß der Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht.

Stahl.

In den Schriften der Israeliten findet sich keine Angabe, welche auf Härtung des Eisens durch Ablöschen im Wasser zu beziehen wäre. Bei den Griechen war diese Kunst früh bekannt; Homer sagt, als dem Polyphem das Auge durch Ulysses mit einem glühenden Pfahle ausgebrannt worden sei, habe es gezischt, wie wenn ein Schmied ein großes Beil oder eine Axt in kaltem Wasser ablösche, denn davon erhalte das Eisen seine Härte. Vorzügliche Kunstfertigkeit in der Bearbeitung des Eisens und Stahls schrieben die Alten den Chalybern zu, einer am schwarzen Meere wohnenden Völkerschaft; von diesem Namen soll dem Stahl bei den Griechen und Römern die Benennung χάλυψ, chalybs, beigelegt worden sein.

Ueber die Bereitung des Stahls bei den Alten fehlen genauere Nachrichten; einige unvollständige Angaben deuten darauf hin, daß man durch Umschmelzen des Roheisens ein stahlartiges Eisen gewonnen habe. Damals auch schon herrschte die noch jetzt hin und wieder gehegte Ansicht, Eisen oder schlechter Stahl verwandle sich durch längeres Aufbewahren unter der Erde in guten Stahl, indem der Rost die unedleren Bestandtheile ausziehe.

Plinius drückt sich über das Härten des Stahles so aus, daß man schließen möchte, die verschiedene Härte, welche glühendes Eisen oder Stahl durch das Ablöschen annimmt, habe man als auf der Verschiedenheit des dazu angewandten Wassers beruhend betrachtet; feinere Instrumente, sagt

Plinius noch, pflege man durch Ablöſchen in Oel zu härten, da ſie durch Waſſer zu brüchig und ſpröde würden. (Nucleus ferri excoquitur in fornacibus ad indurandam aciem. — Summa autem differentia in aqua est, cui subinde candens immergitur. Haec alibi atque alibi utilior nobilitavit loca gloria ferri, — — quum ferraria metalla in his locis non sint. — — Tenuiora ferramenta oleo restingui mos est, ne aqua in fragilitatem durentur.) Stahl.

Später hielt man allgemein den Stahl für ein beſonders reines Eiſen. Baſilius Valentinus nennt ihn in ſeinem letzten Teſtament »das härteſte, gereinigſte, geſchmeidigſte Eiſen«. Agricola lehrt in ſeiner Schrift de re metallica Friſchſtahl auf die noch gebräuchliche Art bereiten; auch er hält den Stahl für ein reineres Eiſen, und bezeichnet ihn in ſeiner Schrift de natura fossilium als ein ferrum saepius liquefactum et a recrementis (von den Schlacken) purgatum. Libavius, in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606), vergleicht die Darſtellung des Stahls aus dem Eiſen mit der Bereitung des Cementkupfers durch Eiſen: Ferrum mutatur in aciem fluorum mineralium et exstinctionis adjumento, et in cuprum auxilio chalcanthi. Deutlich ſpricht ſeine Anſicht über die Verwandlung des Eiſens in Stahl N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675) aus: Le fer est un métal fort poreux, composé de sel vitriolique, de soulfre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec lesquelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alcali, tuent les acides du fer qui tenoient ses pores ouverts, et le rendent plus compacte. Dieſen irrigen Anſichten wollen wir gleich die des Franzoſen Demeſte beifügen, welcher 1779 in ſeinen Lettres sur la chymie etc. behauptete, in dem gemeinen Eiſen ſei Zink enthalten, und auf der Entfernung dieſer Beimiſchung beruhe die Verwandlung des Eiſens in Stahl.

Stahl und die zunächſt auf ihn folgenden Chemiker hatten über den Unterſchied zwiſchen Stahl und Eiſen eine Anſicht, die zwiſchen der früheren und der neueren in der Mitte ſteht. Nach ihnen iſt der Stahl Eiſen im vollkommneren metalliſchen Zuſtande; gemeines Eiſen ſoll noch erdige Theile enthalten, Stahl hingegen mit Phlogiſton geſättigt ſein. Doch findet man nicht angegeben, daß in dem Anfange des 18. Jahrhunderts bereits das vermeintliche Phlogiſton im Stahl ſpecieller als Kohle gedeutet worden ſei.

Stahl. Die eben erwähnte Anſicht theilte auch Reaumur, deſſen 1722 zuerſt erſchienene Schrift: L'art de convertir le fer forgé en acier, mit Recht hochgeſchätzt wurde. Reaumur ſah zwar ein, daß der Stahl in mancher Beziehung ein Mittelding zwiſchen Gußeiſen und Schmiedeeiſen iſt, allein er hielt dieſe Erkenntniß nicht feſt, ſondern betrachtete das Schmiedeeiſen als den Uebergang von Gußeiſen zu Stahl bildend; Gußeiſen führe noch viele unmetalliſche, ſchlackige und ſchweflige Theile bei ſich, Schmiedeeiſen ſei von dieſen freier aber enthalte noch Eiſenkalk, Stahl ſei völlig metalliſches Eiſen. Brandt äußerte ſich 1751 dahin, der Stahl enthalte mehr brennbare Beſtandtheile, als das Schmiedeeiſen, was er ziemlich undeutlich ſo ausdrückt: wenn das eigenthümliche brennbare Weſen des Eiſens durch den Zuſatz ſolcher Materien vermehrt werde, die eine ziemlich feuerbeſtändige Fettigkeit enthalten, ſo werde Stahl daraus. Beſonders wichtig für die Erkenntniß dieſes Gegenſtandes waren die Verſuche Bergman's (1781). Dieſer widerlegte die Anſicht, Stahl ſei reicher an Phlogiſton oder in einem vollkommneren Zuſtande der Metallicität als Eiſen; bei dem Auflöſen von Gußeiſen, Stahl und Schmiedeeiſen gab das erſte am wenigſten, der zweite mehr und das dritte am meiſten Waſſerſtoffgas, und indem er die entwickelte Menge dieſes Gaſes als den Maßſtab des Phlogiſtongehaltes betrachtete, ſchloß er, Stahl enthalte weniger Phlogiſton, als Schmiedeeiſen; zur Controle dieſer Folgerung unterſuchte er auch, wieviel Stahl und wieviel Schmiedeeiſen nöthig ſind, um ein gewiſſes Gewicht Silber aus ſeiner ſchwefelſauren Löſung zu präcipitiren (wie er dadurch den Phlogiſtongehalt beſtimmen zu können glaubte, ſiehe Theil II, Seite 362, und Theil III, Seite 143), und die Verſuche beſtätigten ſeine Anſicht. Dagegen fand er im Gußeiſen mehr Graphit, als in dem Stahl, und in dieſem mehr, als in dem Schmiedeeiſen. Bergman erklärte dieſen Graphit nicht geradezu für gewöhnliche Kohle, ſondern definirte ihn, wie Scheele (vergl. Theil III, Seite 290) gethan hatte, als eine brennbare Verbindung aus Luftſäure und Phlogiſton. Gußeiſen geht nach Bergman in Stahl über durch Verminderung ſeines Gehaltes an Graphit und Vermehrung ſeines Gehaltes an Phlogiſton, Schmiedeeiſen umgekehrt.

Aehnlich ſprach ſich über den Unterſchied zwiſchen Stahl und Schmiedeeiſen der Schwede Rinmann 1782 aus; auch er hob hervor, daß Schmiedeeiſen bereits eine vollkommen metalliſche Subſtanz iſt. Dieſes muß nach ihm, um zu Stahl zu werden, noch mehr Phlogiſton aufnehmen, als

zur vollkommenen Metallicität erforderlich ist; aber er erinnerte ausdrücklich, Stahl.
er verstehe hier unter Phlogiston nicht das gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Element, sondern das, was man sonst Plumbago (Graphit oder Reißblei) nenne. Auf seine Untersuchung folgte die von Monge, Vandermonde und Berthollet gemeinschaftlich ausgeführte und in den Memoiren der Pariser Akademie für 1786 publicirte. Nach ihnen enthält das Gußeisen Kohle und Sauerstoff; die verschiedenen Arten von Gußeisen entstehen je nach der verschiedenen Menge beigemischter Kohle; Schmiedeeisen ist das reinste Eisen, hält aber auch noch etwas Kohle und sehr wenig Sauerstoff; Stahl ist durchaus metallisirtes (sauerstofffreies), aber kohlehaltiges Eisen. Bei der Stahlbereitung durch Cämentation durchdringe die Kohle das Eisen. In demselben Jahre kam Guyton de Morveau zu denselben Folgerungen. Kirwan bestritt 1787, daß die Kohle einen so compacten Körper, wie Eisen, bei der Stahlbereitung durchdringen könne, wurde aber durch Monge 1788 widerlegt (vergl. Theil III, Seite 162). Das Schmiedeeisen wurde bald als sauerstofffrei betrachtet (so von Clouet 1799), aber im Gußeisen nahmen Mehrere noch im Anfange dieses Jahrhunderts einen Sauerstoffgehalt an.

Indischer Stahl war schon bei den Alten sehr geschätzt; der jetzt als Wooz bezeichnete wurde 1795 bekannt, wo einige Stücke desselben aus Bombay an die Royal Society nach London geschickt wurden; G. Pearson untersuchte ihn damals, aber erst Faraday und Stodart fanden 1819, daß er seine auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an Aluminium verdankt.

So früh auch schon Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff be- Oxyde des Eisens.
kannt und angewandt waren, so spät wurden erst die einzelnen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden und bestimmt. Eisenrost soll bereits von Aeskulap (den man in das 16. Jahrhundert vor Chr. setzt) arzneilich gebraucht worden sein; bei Dioskorides wird außerdem auch σκωρία σιδήρου (Hammerschlag?) genannt, als ein ähnliches, aber weniger wirksames Mittel wie der Eisenrost. Auch αἱματίτης, Blutstein, wird bei Dioskorides erwähnt; dieser führt noch an, daß man den Blutstein auch durch Brennen (Glühen) des Magnetsteins bereite, und bei dem Magnet erinnert er abermals, daß Einige den geglühten für Blutstein verkaufen.

Oxyde des Eiſens.

Plinius erwähnt in gleichem Sinne des Eiſenroſtes, des Hammerſchlages (squamae ferri) und des Magnets. Der Magnet ſelbſt wurde nach ihm manchmal auch sideritis, Eiſenſtein, genannt; als eine Abart des Magnets wird hier der Blutſtein angeführt, dabei aber bemerkt, er habe nicht dieſelbe Wirkung auf das Eiſen, wie der erſtere. Deutlich ſpricht ſich Plinius noch aus über die Anziehung des Eiſens durch den Magnet, und darüber, daß ſich dieſe anziehende Kraft auf das Eiſen übertragen läßt (ſo z. B. wo er von dem Eiſen handelt: De magnete lapide suo loco dicemus, concordiaque quam cum ferro habet. Sola haec materia vires ab eo lapide accipit, retinetque longo tempore, aliud apprehendens ferrum). Auch auf einzelne Beobachtungen über die Anziehung zweier Magnete und über die Abſtoßung von (magnetiſirtem) Eiſen durch den Magnet deutet Plinius hin, aber er berichtet unvollſtändig und deshalb irrig; als ein Kennzeichen des äthiopiſchen Magnets betrachtete man es z. B., daß er auch einen anderen Magnet anziehe; als eine beſondere Eigenſchaft eines gleichfalls in Aethiopien vorkommenden Minerals, Eiſen abzuſtoßen. (Ueber den Urſprung des Namens Magnet vergl. Seite 83; bei Plato und bei Theophraſt kommt dieſes Mineral auch unter dem Namen des Heraklitiſchen Steins vor, welcher daher rühren ſoll, daß der Fundort des Magnets, Magneſia in Lydien, auch Heraklea geheißen habe.)

Rothes oder gelbrothes Eiſenoxyd wurde bei den abendländiſchen Chemikern gewöhnlich als crocus martis bezeichnet; dieſer Name kommt in den lateiniſchen Ueberſetzungen von Geber's Schriften vor. Die ſchwarzen Verbindungen von Eiſen mit Sauerſtoff wurden ſeit 1735 als aethiops martis bezeichnet; in dieſem Jahre beſchrieb unter dieſem Namen L. Lemery die Verbindung, welche aus Eiſenfeile und Waſſer an der Luft entſteht. Nur wenige Angaben über die verſchiedenen Methoden, wie der crocus martis dargeſtellt wurde, will ich hier mittheilen. Baſilius Valentinus weiſt in ſeinem letzten Teſtament auf die Bereitung deſſelben durch Glühen des Metalls hin. Libavius beſchreibt in ſeiner Alchymia viele Darſtellungsweiſen jenes Präparats; die durch Glühen des Metalls und Schlämmen des gebildeten Oxyds ſchreibt er dem Albucaſes zu; unter anderen erwähnt er auch der, eine Auflöſung von Eiſen in Eſſig abzudampfen und zu calciniren. Durch Glühen mit Salpeter und Auslaugen lehrte den nach ihm benannten crocus martis Zwelffer 1652 bereiten. — Colcothar oder Colchotar wird bei Baſilius Valentinus genannt, in ſeiner Wieder-

holung von dem großen Stein der uralten Weisen; er erwähnt seiner im Zusammenhang mit der Darstellung der Schwefelsäure, und scheint bereits darunter den Rückstand von der Destillation des Vitriols verstanden zu haben. Oxyde des Eisens.

Lange Zeit unterschied man die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach ihrer medicinischen Wirkung. Doch nahmen schon die Anhänger der phlogistischen Theorie an, der Eisenkalk könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Phlogiston verbinden. Scheele zeigte 1777, daß der Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit kaustischem Alkali in lufthaltigem Wasser oder an der Luft zu crocus martis wird, und daß dabei Sauerstoff verschwindet. Lavoisier unterschied in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Eisen in den Pariser Memoiren für 1782 zwei Oxydationsstufen dieses Metalls, den aethiops und den Ocker; als ersterer sei es in der schwefelsauren Lösung enthalten, als letzterer in der mit Salpetersäure in der Wärme bereiteten. Doch waren seine Angaben über den Sauerstoffgehalt der Oxyde sehr schwankend. In dem Anfang dieses Jahrhunderts herrschte große Verschiedenheit in den Ansichten über die Zahl der Oxydationsstufen des Eisens. Berthollet nahm an, es existire deren eine große Menge (vergl. Theil II, Seite 321 f.); Proust nahm deren nur zwei als eigenthümliche an, das Eisenoxyd und das Eisenoxydul, und betrachtete die anderen von verschiedenen Chemikern angenommenen als Verbindungen oder Mengungen der genannten. Proust's Ansicht vertheidigte 1807 Bucholz, während Thénard zu derselben Zeit sich für Berthollet's Meinung erklärte. Gay-Lussac nahm 1811 außer dem Eisenoxyd und dem Eisenoxydul noch Eine intermediäre Verbindung als eine selbstständige an. Die jetzigen Ansichten über diesen Gegenstand befestigte Berzelius.

In Beziehung auf die von Fremy 1840 entdeckte Eisensäure liegen schon aus früherer Zeit Beobachtungen vor, welche auf die Bildung einer intensiv gefärbten Verbindung von Eisen mit Kali gingen, und später lange unberücksichtigt blieben. Stahl bemerkt in seinem Specimen Becherianum (1702): Alcali solvit ferrum, combustione ferri dextra cum nitro; unde sal alcali nitri, causticum remanens, aliquam portionem ferri ita solvit, ut amethystino-purpureo colore limpido, etiam per filtrum secum ducat. Genau hundert Jahre später erschien in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie eine Arbeit von Ekeberg über die Yttererde; dieser Eisensäure.

Eiſenſäure. Chemiker ſpricht hier von dem Verhalten des Gadolinits bei dem Glühen mit Kali, und er bemerkt, daß man aus der dabei ſich zeigenden Färbung nicht unbedingt nur auf Mangangehalt ſchließen dürfe. Er ſagt: »Als ich eine ſtarke Schmelzung vornahm, bekam die alkaliſche Auflöſung eine dunkelrothe Pontakfarbe. Als ich ſie abgoß und in die Wärme ſtellte, ſetzte ſie einen ziegelrothen Eiſenkalk ab«. In einer Note erinnert er zu dem erſten Satz: »die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunſtein, denn ich habe gefunden, daß ſchon das Eiſen allein bei ſeiner Auflöſung in kauſtiſcher Lauge die ſchönſte Purpurfarbe geben kann, wenn nehmlich das Röſten vorhergegangen iſt«.

Schwefeleiſen. Das natürlich vorkommende Schwefeleiſen wurde bei den Alten von dem Kupferkies nicht gehörig unterſchieden; πυρίτης, pyrites, Feuerſtein, ſcheint den Eiſenkies wie den Kupferkies bedeutet zu haben. Dioskorides ſagt: πυρίτης εἶδός ἐστι λίθου, ἀφ' οὗ χαλκὸς μεταλλεύεται· ληπτέον μέντοι τὸν χαλκοειδῆ, εὐχερῶς δὲ σπινθῆρας ἀφιέντα (der Pyrites iſt eine Art Stein, aus welcher Erz [Kupfer] dargeſtellt wird; zu nehmen iſt der wie Erz ausſehende, und welcher leicht Funken giebt). Hier gehen einzelne Angaben beſtimmt auf Kupferkies, welcher doch viel ſparſamer Funken giebt, als der Eiſenkies. Uebrigens wurde nach Dioskorides der Pyrites mit Honig gebrannt arzneilich angewandt. Plinius unterſcheidet ſchon mehrere Arten von Pyrites; nach ihm nennen Einige die Steinart, aus welcher Mühlſteine verfertigt werden, Pyrites, weil ſie viel Feuer gebe; ein anderes Mineral dieſes Namens ſei dem Erz ähnlich, und nun wird des Dioskorides Bericht über den Pyrites mitgetheilt; endlich gebe es nach Einigen eine dritte Art Pyrites, welche vorzüglich leicht Feuer gebe und am ſchwerſten ſei; dieſe diente vorzüglich zum Feuerſchlagen. — Noch Agricola unterſchied Eiſen- und Kupferkies nur als Varietäten Eines Minerals, doch auch in Rückſicht auf die Producte, die man daraus erhalten kann (Kupfer oder Eiſenvitriol); nach dem erklärenden Regiſter zu ſeinen metallurgiſchen Schriften iſt: »Pyrites, Kis; pyrites argenteo colore, Waſſer oder weißer Kis; pyrites aureo colore, geel Kis oder Kupferkis; pyrites atramenti sutorii parens, Atramentſtein«.

Schwefelſaures Eiſenoxydul. Den Eiſenvitriol ſcheinen die Alten nicht im reineren Zuſtande gekannt zu haben; doch beſtand wohl zum größten Theil aus ihm, was die Römer atramentum sutorium nannten (vergl. Theil II, Seite 51), aber es wurde

dieſes von dem Kupfervitriol nicht unterſchieden. Außerdem wurden eiſenvitriolhaltige und alaunhaltige Salze mit einander verwechſelt (vergl. a. a. O. und Seite 56 ff. in dieſem Theil). Nach Plinius hatte das atramentum sutorium eine bläuliche Farbe; dieſes wurde aus natürlich vorkommenden Waſſern durch Abdampfen erhalten; man ſtellte auch künſtliches dar, von blaſſerer Farbe, welches man für weniger wirkſam hielt. Das atramentum sutorium wurde in der Arzneikunde und zum Schwärzen des Leders angewandt (vergl. bei Kupfervitriol). Schwefelſaures Eiſenoxydul.

Geber ſcheint den Eiſenvitriol gekannt zu haben; wenigſtens ſchreibt er zu der Bereitung des Aetzſublimats vor, vitriolum rubificatum, wie es in der ſpäteren lateiniſchen Ueberſetzung heißt, zu nehmen, was wohl nur als geröſteter Eiſenvitriol gedeutet werden kann. Mit Beſtimmtheit erwähnt des grünen Vitriols zuerſt Albertus Magnus (vergl. Theil III, Seite 63), aber über die Art der Darſtellung deſſelben iſt auch aus jener Zeit Nichts bekannt. Baſilius Valentinus lehrt in ſeinem Traktat von natürlichen und übernatürlichen Dingen grünen Vitriol darſtellen: »Nimm oleum vitrioli, ſolvir darin martem; mache einen Vitriol daraus«; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments giebt er eine gleiche Vorſchrift, und ſchreibt vor, den Eiſenvitriol durch Röſten in ein rothes Pulver zu verwandeln. Schwefeleiſen und daraus Vitriol zu bereiten lehrt er in ſeinen Schlußreden: »Limaturam martis und Sulphur ana, calcinirs im Ziegelofen bis es Purpurfarbe werde, darauf geuß deſtillirtes Waſſer, ſo extrahirt es ein ſchön grün Waſſer; das zeuch ab ad tertias, laß ſchießen, ſo haſt du einen künſtlichen Vitriol«.

Agricola ſpricht in ſeiner Schrift de re metallica von Pyrites, der durch Verwittern Eiſenvitriol gebe, und von ſolchem, der erſt geröſtet werde, damit er dann zu Vitriol verwittere; die letztere Bereitungsart vergleicht er mit der des Alauns: pyritae atramentosi, qui in numero mistorum sunt, ut aluminosi urantur, aquis diluantur, dilutum coquatur in cortinis plumbeis donec densetur in atramentum sutorium. In ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er ausdrücklich, hellgrüner Vitriol entſtehe aus Eiſenkies (atramentum sutorium subviride nascitur e pyrite pallido).

Die Reinheit des Eiſenvitriols zu prüfen, lehrte N. Lemery 1675 in ſeinem Cours de chymie: Pour faire l'esprit de vitriol, il faut prendre un vitriol vert d'Angleterre, lequel étant frotté sur le fer, ne le fait

Schwefelſaures Eiſenoxydul.

point changer de couleur, ce que montre qu'il ne participe point du cuivre. Um kupferhaltigen Eiſenvitriol von dieſer Verunreinigung zu befreien, ſchrieb Vigani in ſeiner Medulla chymiae 1683 vor, den unreinen Vitriol mit metalliſchem Eiſen ſo lange in Berührung zu laſſen, bis alles Kupfer ausgefällt iſt.

Daß Schwefel und Eiſenfeile in Berührung mit Waſſer ſich ſtark erhitzen, wurde durch N. Lemery 1700 bekannt, welcher damit kleine Vulcane nachbildete. Daß ein Gemenge von Schwefel und Eiſen bei dem Verwittern Eiſenvitriol giebt, beobachtete Lefevre 1730.

Darüber, auf was die Umwandlung des verwitternden Eiſenkieſes in Eiſenvitriol beruht, wurden ſehr verſchiedene Anſichten ausgeſprochen. Mayow meinte in ſeinem Traktat de sal-nitro etc. (1669), der spiritus nitro-aëreus trete aus der Luft an den Schwefel des Kieſes und verwandle ihn in Säure, welche ſich mit dem Metall zu Vitriol verbinde: Vitriola e lapide, seu potius gleba salino-sulphurea, quam vulgo marchasitam vocant, conficiuntur; e qua igni commissa flores sulphuris vulgaris copia satis ampla eliciuntur; postquam autem gleba ea aëri, astrisque pluviis aliquandiu exposita est, et dein, prout ejus fert natura, sponte sua fermentata est, eadem vitriolo ubertim impraegnabitur. Nimirum spiritus nitro-aëreus cum sulphure metallico marchasitarum istarum effervescens, partem earum fixiorem in liquorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque, tandemque cum iis in vitriolum coalescit. Henckel hingegen glaubte in ſeiner Pyritologia (1725), die Luft liefere dem Kies ſalzige oder ſaure Theile, durch welche er zu Vitriol werde. Brandt meinte in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1741, der geröſtete oder verwitternde Eiſenkies ziehe aus der Luft nur Feuchtigkeit an, um zu Vitriol zu werden. Lavoiſier zeigte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777, daß der Schwefelkies bei dem Verwittern Sauerſtoffgas abſorbirt, und erklärte hieraus die Bildung des Vitriols den antiphlogiſtiſchen Grundſätzen gemäß. Dieſe Anſicht wurde zwar von den Gegnern Lavoiſier's beſtritten (wie denn z. B. Scopoli 1783 dagegen einwandte, die Luft in den Schemnitzer Gruben, wo ſtets viele Kieſe verwittern, ſei ſehr gut zum Athmen, und zeige in keiner Weiſe Mangel an Sauerſtoff; es ſei anzunehmen, in den Kieſen ſei nicht ſo viel Phlogiſton enthalten, daß alle darin befindliche Schwefelſäure zu Schwefel gemacht ſei; die freie Schwefelſäure ziehe Feuch-

tigkeit aus der Luft an, und nur auf dem Zutreten von Wasser zum Kies beruhe die Vitriolbildung), aber mit der Anerkennung der übrigen antiphlogistischen Lehren gleichfalls allgemein angenommen. Schwefelsaures Eisenoxydul.

Daß sich eine Auflösung von Eisenvitriol an der Luft trübt, erklärte bereits Bergman als auf der Einwirkung des Sauerstoffgases (der reinen Luft) beruhend; das Eisen in der Lösung werde dadurch stärker verkalkt, und da es in diesem Zustande mehr Säure zur Lösung nöthig habe, als vorhanden sei, falle es nieder (Eisenvitriollösung bleibe klar, nisi menstruum sorbuerit aërem purum, qui phlogiston fortissime attrahit, ideoque hujus portionem basi vitrioli eripit; sed haec calcinata jam plus quam antea requirit acidi, ut suspensa haereat, quod si non additur, ferrum sub ochrae facie necessario decidit, sagt er in seiner Dissertatio de analysi aquarum 1778).

Wässeriges Eisenchlorid kannte Glauber; in seinen novis furnis philosophicis (1648) lehrt er oleum martis bereiten; man soll Eisen in Salzsäure lösen und in einem Kolben abdampfen; »in fundo bleibt eine blutrothe massa, welche so hitzig als ein Fewer auf der Zunge ist. — — Sie muß vor der Luft wohl bewahrt werden, sonst fleußt es in ein geel oleum. — — Wenn man solche rothe massam, ehe sie in ein oleum zerflossen, in ein oleum arenae vel silicum« (kieselsaures Kali) »leget, so wächst in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Aesten und Zweigen, wunderbarlich anzusehen«. Diese Vegetation wurde Glauber's Eisenbaum genannt; als Lemery's Eisenbaum wurde der Niederschlag bezeichnet, den fixes Alkali in salpetersaurer Eisenlösung hervorbringt, und an welchem L. Lemery 1706 dendritische Structur wahrnahm. — Boyle's Experimenta et observationes physicae (1690) enthalten die Wahrnehmung, daß sich aus einer Auflösung von Eisen in Salzsäure Krystalle bilden können, welche in Weingeist löslich sind. Chloreisen.

Die Auflösung des Eisenchlorids in Weingeist bildete während des vorigen Jahrhunderts ein Geheimmittel, welches großes Aufsehen machte und dessen Bereitung viele Chemiker suchten. Der russische General Bestuscheff-Rumin, geleitet durch das Studium des Basilius Valentinus und anderer Alchemisten, stellte jenes Heilmittel um 1725 zuerst dar, welches nach ihm als Bestuscheff'sche Nerventinctur benannt wurde; durch einen Gehülfen von ihm wurde die Bereitung an einen französischen Officier, Lamotte,

Chloreisen. verrathen, nach welchem die Arznei auch Lamotte's Goldtropfen genannt wurde. Allgemein wurde sie für ein Goldpräparat gehalten, und ihre Bereitung blieb das Geheimniß Weniger bis zu 1780, wo die russische Regierung den Darstellungsproceß von den letzten damit vertrauten Personen kaufte und 1781 bekannt machte. Hiernach sollte Schwefelkies und Aetzsublimat mit einander erhitzt, das entstehende Eisenchlorid durch mühsame Operationen isolirt und in höchst rectificirtem Franzbranntwein aufgelöst werden. Klaproth erkannte sogleich, daß es der langwierigen Verfahrungsweisen zur Darstellung dieser Arznei nicht bedürfe, und lehrte sie 1782 auf die später stets gebräuchliche einfachere Art bereiten.

Eisensalmiak. Eisenchloridhaltigen Salmiak kannte wahrscheinlich Basilius Valentinus, welcher in seinen Schlußreden sagt: »Man sublimirt auch den calcinirten rothen Vitriol und Salmiac, so wird ein Sublimat, der solvirt sich in Oehl« (ist zerfließlich).

Kobalt. Der Name Kobolt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Frühere Bedeutung dieses Wortes. Jahrhunderts in der bergmännischen und mineralogischen Sprache gebräuchlich; bei Basilius Valentinus kommt er vor. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts findet sich jenes Wort bei Paracelsus und Agricola gebraucht; damals schon hatte es die zwei Bedeutungen, die jetzt durch Kobolt oder Kobalt ausgedrückt werden; man verstand darunter eine Art von Berggeistern und eine Art von Mineralien. Agricola sagt in seiner Schrift de animantibus subterraneis, wo er von den Dämonen handelt und nach Besprechung der grausamen und schädlichen: Sunt deinde mites, quos Germanorum alii, ut etiam Graeci, vocant Cobalos, quod hominum sunt imitatores. — Zur Bezeichnung eines Minerals braucht schon Basilius Valentinus das Wort Kobalt, aber ohne nähere Erklärung; er stellt den darunter verstandenen Körper mit dem Zink und dem Wismuth zusammen (eine dahin bezügliche Stelle habe ich schon oben, Seite 116, mitgetheilt); in dem zweiten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Vor Gottes Thron stehen die sieben Ertz-Engel, nach ihnen die sieben Planeten, ☉, ☾, und Sternen, mit den sieben Metallen-Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupffer, Eisen, Zinn, Bley, Queckſilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wißmuth, Kobolt, Allaun, Saltz, samt allen andern Bergge-

wächſen«. Was Agricola als Mineralog Kobalt nennt, rechnet er im Allgemeinen zu dem Galmei. In ſeiner Schrift de re metallica wollte Agricola jedes unter den Bergleuten gebräuchliche Wort lateiniſch ausdrücken; zum beſſeren Verſtändniß ſeiner Arbeit ſtellte er ſelbſt die von ihm angewandten lateiniſchen Ausdrücke und die deutſchen bergmänniſchen Bezeichnungen in beſonderen Regiſtern zuſammen. Hier werden auch die verſchiedenen Arten cadmia unterſchieden: »Cadmia fossilis oder lapis calaminaris, Galmei; cadmia metallica, Kobelt; cadmia fornacum, Ofenbruch«. An einer andern Stelle erläutert er: »mistura cujus dimidia pars ex aere et argento constat, kobelt«, und gleich darauf: »liquor candidus primo e fornace defluens cum Goslariae excoquitur pyrites, kobelt«. Auch im Bermannus ſtellt er den Kobalt mit der Cadmia zuſammen: Hoc genus metallici cobaltum vocant, Graeci vero cadmiam; und an einem andern Orte derſelben Schrift ſagt er, nachdem er von dem Eiſenkies gehandelt hat: Sed est praeterea aliud genus ferrei quasi interdum coloris, cobaltum nostri vocant, Graeci cadmiam, non multum differens a pyrite. Deutlicher beſchreibt er hier das Mineral nicht; ebenſowenig läßt ſich mit Sicherheit erkennen, was Paracelſus unter Kobalt verſtand. Dieſer ſagt in ſeinem erſten Traktat von Mineralien: »Es wird ein Metall aus den Koboleten, derſelbig Metall läßt ſich gießen, fleußt wie der Zink, hat ein beſondere ſchwarze farb, über blei und eiſen, gar mit kein glanz oder metalliſcher ſchein, leßt ſich ſchlahen, hemmern, doch nicht ſo viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden«.

Kobalt. Frühere Bedeutung dieſes Wortes.

Seit jener Zeit kommt das Wort Kobalt in mineralogiſchen Schriften häufiger vor. Der Begriff, welchen man damit verband, war lange ſehr unbeſtimmt; man ſcheint allgemein damit Mineralien bezeichnet zu haben, aus welchen man ungeachtet ihres metalliſchen Anſehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete alſo, ähnlich wie Blende (vergl. Seite 123), täuſchendes Erz. Später belegte man mit dieſem Namen diejenigen Erze, welche das Glas blau färben, und in ihnen erkannte man endlich einen beſonderen metalliſchen Grundſtoff.

Klaproth fand in antikem blauen Glaſe kein Kobalt, aber H. Davy wies es in ſolchem nach, und auch in blauer Farbe, die aus dem Alterthume herſtammte, wurde es aufgefunden. Hiernach ſcheint ſchon in früher Zeit bekannt geweſen zu ſein, daß gewiſſe Erze das Glas blau färben, aber jeden-

Färbung des Glaſes mit Kobalt. Saffer.

Färbung des Glases mit Kobalt. Zaffer.

falls war diese Kenntniß sehr beschränkt und unsicher, denn keiner der Alten erwähnt dieser blauen Färbung des Glases durch einen eigenthümlichen Stoff, und die meisten alten blauen Gläser sind auch durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Die besondere Wirkung der Kobalterze auf Glas wurde mit Bestimmtheit erst in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt, und zwar soll dies durch einen Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge geschehen sein. Das von diesem erhaltene blaue Glas wurde zuerst von Töpfern benutzt; bald ging es als Handelswaare bis Holland, und hier verfertigte man dann auch solches, und daraus gemahlene blaue Farbe, zu deren Bereitung gerösteter Kobalt aus Sachsen bezogen wurde.

Dieses geröstete und mit Sand gemengte Kobalterz wurde bald mit verschiedenen Namen bezeichnet. Wegen seiner Anwendung zur Bereitung blauen Glases mag man es Sapphir genannt haben, und daraus scheint Zaffer, Safflor und selbst Safran geworden zu sein. Diese Erklärung ist mir wahrscheinlicher, als die unten mitzutheilende des Libavius, wonach umgekehrt Zaffer aus Safran durch verdorbene Aussprache entstanden sein soll. Das Erz, welches durch Rösten zu Zaffer wird, wurde indeß damals nicht Kobalt, sondern, weil der Speiskobalt im Erzgebirge meist von Wismuth begleitet ist, Wismutherz genannt, und wenn der Wismuth durch Aussaigern getrennt war, hieß das Zurückbleibende Wismuthgraupen. Darauf bezieht sich des Agricola Angabe in seiner (1529 zuerst erschienenen) Schrift Bermannus, wo er von dem Wismuth spricht: Torrere idem solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliori pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt. — Biringuccio in seiner Pirotechnia (1540) erwähnt bereits der Zaffera und ihrer Anwendung, um Glas blau zu färben, aber er wußte ebensowenig, als Cardanus, Cäsalpinus, Porta und viele Andere bis gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, was diese Handelswaare eigentlich sei; selbst Libavius wußte es 1595 noch nicht, denn sonst hätte er sich wohl in seiner zu jener Zeit erschienenen Alchymia, wo er von der Nachahmung des Sapphirs spricht, nicht in der Art auf Porta bezogen, daß er nur sagt: Porta quandam Zapharam habet et vitrum; est terra quaedam coeruleo colore tingens vitrum. Doch hatte schon Agricola in dem worterklärenden Register zu seiner (1546 zuerst erschienenen) Schrift de re metallica darüber Aufklärung gegegeben, indem er sagte: »Recrementum plumbi cinerei« (Wis-

muthſchlacke), »Zaffera, ſo blaw ferbet«; auch Matthesius hatte es in einer 1559 gehaltenen und 1578 veröffentlichten Predigt angedeutet, indem er vom Wismuth ſagt: »Am meiſten braucht man es zu Farben, denn man brennt eine ſchöne blawe Farbe aus Wismuthgraupen, — — ſolche nennen die Töpfer Saffranfarbe«; und Libavius ſelbſt ſagt in dem 1606 erſchienenen erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae: Recrementa (bismuthi) croceo colore placentia tinctoribus pictoribusque inserviunt, alicubi etiam reverberii furno exercitata in Lazurium figulorum vitrariorumque et similium transmutantur, titulo Zapharae (fors ex Germanorum safran, quo crocum indigetant) prostans. Genauere Angaben über die Bereitung der Zaffer machte Kunkel in ſeiner Glasmacherkunſt 1679. — Schmalte, mit Kobalt blau gefärbtes und fein gemahlnes Glas, heißt eigentlich smaltum, wie einige Schriftſteller des Mittelalters das deutſche Wort Schmelzglas lateiniſch ausdrückten.

Färbung des Glaſes mit Kobalt. Zaffer.

Daß die blaufärbende Wirkung der Erze, die man zur Bereitung der Zaffer anwendet, auf dem Gehalt an einem eigenthümlichen Metall beruht, behauptete zuerſt Brandt *). In ſeiner Abhandlung über die Halbmetalle, welche ſich in den Schriften der Upſaler Akademie für 1735 findet, nennt er zuerſt auch den Kobaltkönig als dahin gehörig. Auf das gemeinſame Vorkommen des Wismuths und der Kobalterze Bezug nehmend, bemerkt er, man verwechſele meiſt beide mit einander, aber der metalliſche Antheil der Kobalterze ſei kein Wismuth; es ſei in den erſteren ein eigenthümliches Halbmetall enthalten, welches ſich mit Wismuth nicht legire und bei weitem ſtrengflüſſiger ſei; reines Wismuth könne dem Glaſe keine blaue Farbe geben, ſondern dies ſei dem Kobalt eigen; die Löſung des Wismuths in Scheidewaſſer oder Königswaſſer werde ſchon durch reines Waſſer weiß gefällt, während dies bei Kobaltſolution nicht der Fall ſei, mit welcher fixes Laugenſalz einen nach dem Ausſüßen dunklen, flüchtiges Laugenſalz einen rothen Niederſchlag gebe. In einer Abhandlung in den Schriften derſelben Akademie für 1742 beſchrieb Brandt eine neue Art des Vorkommens von

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

*) Georg Brandt war 1694 in der ſchwediſchen Provinz Weſtmanland geboren; er ſtudirte zu Upſala Chemie und Mineralogie, machte mehrere mineralogiſche Reiſen und wurde dann zum Vorſteher des chemiſchen Laboratoriums zu Stockholm und zum Bergrath ernannt. Er ſtarb 1768.

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

Kobalt; bisher hatte man dasselbe immer in Begleitung von Arsenik angetroffen, Brandt zeigte jetzt, daß es auch arsenikfrei (als Kobaltkies) vorkomme. Er bestätigte die große Strengflüssigkeit des Kobaltmetalls, dessen Magnetismus er bereits behauptete. Er widerlegte die Ansicht, daß die blaue Färbung der Schmalte auf der Wirkung von Eisen und Arsenik beruhe. — Doch leitete noch J. F. Henckel *) in seinen »kleinen mineralogischen und chymischen Schriften« (1744) die färbende Eigenschaft der Kobalterze von ihrem Eisengehalt ab, und Lehmann in seiner Cadmiologia (1761—1776) handelte weitläufig von dem Farbenkobalt, ohne in ihm ein eigenthümliches Metall als wesentlichsten Bestandtheil anzuerkennen; ja noch 1783 glaubten viele an die Wahrheit einer damals publicirten Nachricht, zu Wien habe man die Darstellung von Kobalt aus Eisen und Arsenik entdeckt, und bereite damit Schmalte. — Die Eigenthümlichkeit des Kobaltmetalls bestätigte Bergman 1780; nach ihm arbeiteten über dasselbe und seine Verbindungen vorzüglich Tassaert (1798), Bucholz (1799), Richter (1800), Thénard (1802), Proust (1806) und mehrere andere Chemiker, mit sehr verschiedenen Resultaten, namentlich in Bezug auf die Zahl der Verbindungen zwischen Kobalt und Sauerstoff. Die bestimmtere Festsetzung der Oxydationsstufen dieses Metalls gehört der neueren Zeit an.

Kobaltsäure.

Auch die Beobachtungen, welche auf die Existenz einer Kobaltsäure schließen ließen, können hier nicht besprochen werden; wohl aber ist anzuführen, daß Brugnatelli 1798 die Existenz einer besonderen Kobaltsäure

---

*) Johann Friedrich Henckel, geboren 1679, lebte als Arzt zu Freiberg in Sachsen, widmete sich hauptsächlich der Mineralogie, Metallurgie und Chemie, und wurde berühmt darin. König August II. von Polen ernannte ihn zum Bergrath. Er starb zu Freiberg 1744. Von seinen Schriften sind hier zu nennen: »Pyritologia oder Kießhistorie« (1725); »Flora saturnizans, die Verwandschaft des Pflanzen- mit dem Mineralreich« (1722); »Kleine mineralogische und chymische Schriften« (1744). Diese wurden zusammen in das Französische übersetzt (Oeuvres de Mr. Henckel, traduits de l'Allemand; 1760). Seine Abhandlung de appropriatione (vergl. Theil II, Seite 305) erschien 1727. Noch hat man von ihm mehrere kleinere Werke über sächsische Mineralwasser, und mehrere Abhandlungen in den Schriften der deutschen Naturforscher. Nach seinem Tode wurde der von ihm hinterlassene »Unterricht in der Mineralogie« (1747) herausgegeben, und noch später seine Correspondenz: »Mineralogische, chymische und alchymistische Briefe« (2 Theile; 1792—1794).

in der Zaffer behauptete, und daß Darracq, Gehlen und Bucholz erkannten, die vermeintliche Kobaltsäure sei nur Arsenikſäure.

Die Kobalterze waren den früheren Chemikern deswegen auch interessant, weil sich aus ihnen sympathetische Dinten bereiten lassen; über die letzteren wollen wir hier einige genauere Angaben zusammenstellen. Sympathetische Dinte.

Unter sympathetischer Dinte verstand man jede Feuchtigkeit, mit der sich unsichtbare Schriftzüge ziehen lassen, die nach Belieben durch chemische Kunstgriffe gefärbt gezeigt werden können. Das älteste Kunststück dieser Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit essigsaurem Blei gemacht sind, durch ein Decoct von Auripigment mit Kalk; es ist bereits (Seite 134 f.) angeführt worden, daß dasselbe zuerst 1653 durch Borel veröffentlicht wurde. Die beiden hier angewandten Flüssigkeiten wurden zuerst aquae magneticae e longinquo agentes genannt, später sympathetische Dinten. Man giebt an, dieser letztere Ausdruck sei durch le Mort eingeführt worden, weil in einer Sammlung chemischer Vorschriften, die 1684 als Collectanea chymica Leydensia erschienen, auch atramentum sympatheticum nach le Mort zu machen gelehrt wird. Aber schon in der Ausgabe von 1681 des Cours de chymie von N. Lemery werden die beiden genannten Flüssigkeiten als encres appellées sympathiques beschrieben (und die Wirkung als auf einer Präcipitation und Reduction des Bleies beruhend erklärt).

Allmälig wurden noch andere sympathetische Dinten bekannt, wie denn z. B. Homberg in einem vor der Pariser Akademie 1698 über diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag außer Bleieſſig und Schwefelleber auch Gold- und Zinnsolution, Spießglanzlösung und antimonialische Schwefelleber, und geistige Rosentinctur und verdünnte Vitriolsäure als sympathetische Dinten anführte. Der aus dem Kobalt entstehenden, die durch Erwärmung sichtbar werden oder die Farbe verändern, geschieht zuerst Erwähnung in der schon einmal (Seite 88) angeführten alchemistischen Schrift: »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« von D. I. W., dessen Verfasser der Gothaische Leibarzt Jacob Waitz gewesen sein soll. Hierin wird angegeben, wenn man die (kobalthaltige) Wismuthminer mit Salmiak sublimire und den Rückstand mit destillirtem Essig auskoche, so erhalte man nach der Abdunstung ein Salz, das in der Wärme grasgrün, bei dem Erkalten aber himmelblau, violett und endlich rosenfarben werde. Koche man

Sympathetiſche Dinte.

das Wismutherz mit deſtillirtem Eſſig, etwas Salz, Salpeter und Alaun, ſo lange bis der Eſſig roſenfarben werde, und dunſte man dann gelinde bis zur Saftconſiſtenz ein, ſo ſehe das Präparat in der Wärme grasgrün aus, und gehe bei dem Erkalten durch himmelblau und violett in die Roſenfarbe über. Neues Erwärmen bringe dieſelbe Aufeinanderfolge der Farben hervor. Auch wenn man das Erz in Scheidewaſſer löſe, Kochſalz zur Solution ſetze und zur Trockne abdunſte, oder wenn man das Erz mit Glauberſalz ſchmelze, den Rückſtand mit Salzſäure ausziehe und zur Trockne bringe, erhalte man ein Salz, das in der Kälte roſenfarben, in der Wärme grün ſei.

Dieſe Verſuche wurden wenig beachtet und die angezeigten Farbenveränderungen erſt allgemeiner bekannt, als Hellot in den Pariſer Memoiren für 1737 die Eigenſchaften der Kobaltſolution als einer neuen ſympathetiſchen Dinte beſchrieb. Er wurde dadurch zur Unterſuchung veranlaßt, daß 1736 ein Künſtler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, das in der Kälte roth, in der Wärme blau war, und das er aus einer minera marchasitae von Schneeberg, die zur Schmaltebereitung diene, gezogen haben wollte. Hellot bearbeitete viele Erze, um dieſes Salz zu erhalten; er fand, daß die Löſung in Salpeterſäure nur dann Schriftzüge giebt, welche in der Wärme grün werden, wenn man ein ſalzſaures Salz, das ſeine Säure leicht abgiebt, zugeſetzt hat, und daß die Löſung in Salzſäure dieſelbe Eigenſchaft hat. Er bemerkte, der Theil des Kobalterzes gebe wohl der ſympathetiſchen Dinte die Farbe, welcher auch das Glas bei der Schmaltebereitung blau färbe, allein er behauptete auch, man erhalte dieſe Dinte beſſer aus wißmuthhaltigen Kobalterzen, als aus reinen.

Nach dem Bekanntwerden von Hellot's Arbeit wurde in Deutſchland (noch 1737) angekündigt, ſchon vor ſechs Jahren habe Profeſſor Teichmeyer zu Jena dieſe ſympathetiſche Dinte gekannt und in ſeinen Vorleſungen gezeigt. — Ob die Entdeckung derſelben ſchon früher von einem Franzoſen in Anſpruch genommen wurde, oder ob folgende Note, welche ſich in der Sammlung von Fr. Hoffmann's Schriften unter ſeiner, 1732 erſchienenen, Dissertatio de acido vitrioli vinoso findet, erſt ſpäter zugeſetzt wurde, kann ich nicht entſcheiden. In der Diſſertation ſelbſt ſteht, der Aether ſei auch dienlich ad extractionem variegati et mutabilis ex minera wismuthi parati coloris (des ſalzſauren Kobalts?); die Anmerkung dazu lautet: Hoc sal ex minera wismuthi paratum jam per aliquot lustra laboratoriis germanis innotuit, unde ejus inventionem externi (prout

nonnullis ipsorum solenne est) nullo jure sibi vindicare poterunt; dann wird richtig angegeben, das Salz sei schwach röthlich und werde bei jedesmaligem Erhitzen grün. — Uebrigens hielt man stets noch den Wismuth für mitwirkend an der Entstehung der Färbung; Pott sagt 1739 in seiner Collectio observationum chymicarum, aus der minera bismuthi werde die sympathetische Dinte erhalten. 1744 zeigte der würtembergische Leibarzt Joh. Albr. Gesner in seiner historia cadmiae fossilis metallicae sive cobalti, daß nicht der Wismuth, sondern nur der Kobalt diese Dinte gebe.

Nickel. Frühere Bedeutung dieses Wortes.

Die am frühesten bekannte Verbindung des Nickels war der Kupfernickel, dessen zuerst von Hiärne 1694 erwähnt wird. Seiner Farbe wegen wurde dieses Mineral zuerst für ein Kupfererz gehalten, und die Vergeblichkeit der Bemühungen, aus ihm dieses Metall zu gewinnen, ließ ihm den Namen beilegen (Nickel wird in der niederen Sprache einiger Gegenden Deutschlands als Schimpfwort gebraucht). Doch erhielt sich bei vielen Metallurgen und Mineralogen die Ansicht, der Kupfernickel sei eine Kupferverbindung. Dies glaubte z. B. J. H. Link in einer Abhandlung über den Kobalt in den Philosophical Transactions für 1726 (er hielt den Kupfernickel für Kobalterz, dem Kupfer beigemischt sei, wie man aus der grünen Farbe der salpetersauren Lösung ersehen könne), Cramer in seinen Elementis artis docimasticae (1739), Henckel, der das fragliche Mineral jedoch lieber zu den Kobalterzen rechnen wollte, und mehrere Andere, namentlich Linné (welcher es für Kupfer, das durch Arsenik vererzt sei, hielt). Wallerius bezeichnete den Kupfernickel als kupferrothes Kobalterz, das aus Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe.

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1751 gab Cronstedt die Untersuchung einer Erzart von den Kobaltgruben in Helsingland. Es verwittere diese an der Luft mit grünem Beschlag, woraus man einen eben so gefärbten Vitriol in langen Krystallen erhalten könne. Dieser Vitriol lasse beim Erhitzen einen grauen Kolkothar, aus welchem man ein gelbliches, im Bruche weißes, hartes und sprödes Metall gewinnen könne. Der metallische Antheil des Vitriols gebe mit Borax ein braunes Glas. Das Erz enthalte Eisen und Kobalt, aber außerdem ein neues Halbmetall, dessen

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

Auflösung in Scheidewasser mit fixem Alkali einen weißlich grünen Niederschlag gebe, welcher kein Kupfer enthalte. — In den Abhandlungen derselben Akademie für 1754 theilte Cronstedt weiter mit, das neue Halbmetall komme am reichlichsten in dem Kupfernickel vor, in Beziehung auf welches Mineral er das Metall selbst Nickel nennen wolle. In dem Kupfernickel von Freiberg fand er Arsenik, Nickel, Schwefel und Eisen. Er zeigte auch, daß die sogenannte Speise, welche bei der Schmaltebereitung sich an dem Boden der Hafen absetzt, größtentheils aus Nickel bestehe, mit Kobalt, Eisen, Schwefel und Arsenik vereinigt, und daß sie keineswegs, wie man damals sich technisch ausgedrückt habe, ein verbrannter Kobalt sei, der seine Seele verloren habe. Nickel verbinde sich leicht mit Schwefel; selbst der Nickelkalk vereinige sich damit; die Verbindung sei gelb und werde durch Erhitzen in einen Kalk verwandelt. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes, weißes Metall, in welchem sich das Kupfer leicht durch die grüne Färbung, die es dem Borarglas mittheile, und durch die Fällung mittelst Zink und Eisen nachweisen lasse. Solchergestalt (da Kupfernickel und metallisches Nickel diese Reactionen nicht zeigen) sei zu bezweifeln, ob der Kupfernickel Kupfer in solcher Menge enthalte, um davon den Namen zu führen, und ob die charakteristischen Eigenschaften des Nickels von einer Beimischung von Kupfer abzuleiten seien. Das Nickel sei also keine Legirung, sondern ein eigenthümliches Halbmetall.

Cronstedt's Ansicht wurde von vielen Chemikern angenommen; mehrere indeß beharrten dabei, im Kupfernickel sei Kupfer enthalten, aber kein neues Metall. So z. B. meinte Sage in seinen Elements de mineralogie docimastique (1772), der Kupfernickel bestehe aus Eisen, Kupfer, Kobalt und Arsenik, und Monnet behauptete in seinem Traité de la dissolution des métaux (1775), was man als Kobaltmetall und Nickelmetall ansehe, sei wesentlich ein und dasselbe eigenthümliche Metall, Kobalt sei Nickel, der mit Eisen und Arsenik vereinigt sei. 1775 erschien Bergman's Arbeit über das Nickel, durch welche dargelegt wurde, daß Cronstedt das reguliniſche Metall nur in sehr unreinem Zustande erhalten habe; auch von dem Metall, welches er mit großer Ausdauer gereinigt hatte, glaubte Bergman, es sei noch nicht ganz rein, da es vom Magnet gezogen wurde, was ihn auf einen Eisengehalt schließen ließ. Bergman hielt das Nickel für ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, welches man aber doch als ein eigenthümliches betrachten müsse. In dieser Arbeit wird auch bereits des

in abgestumpften quadratischen Pyramiden krystallisirenden Nickelvitriols erwähnt.

Nach Bergman wurde die Eigenthümlichkeit des Nickels selten mehr geläugnet. Deyeux berichtete zwar noch 1799 an das Pariser Nationalinstitut über eine von Leblanc eingereichte Abhandlung, worin diese Eigenthümlichkeit wieder bestritten wurde, aber durch mehrere Chemiker, namentlich Proust (1803 und 1806), Richter (1804), Tupputi (1811) u. A. wurden alle Zweifel darüber beseitigt und die Verbindungen des Nickels genauer erforscht.

Nickel im Meteoreisen.

Nickel in meteorischem (südamerikanischem) Eisen fand zuerst Proust 1799. (J. C. F. Meyer in Stettin hatte schon 1777 wahrgenommen, daß bei der Behandlung des sibirischen [Pallas'schen] gediegenen Eisens mit Schwefelsäure eine grüne Solution entstand, welche sich mit Salmiakgeist blau färbte.)

Argentan oder Neusilber.

Lange Zeit wußte man in Europa von dem Nickel keine nützliche Anwendung zu machen. Cronstedt versuchte 1754, das Nickeloxydul in der Oelmalerei anzuwenden, fand es aber nicht besonders brauchbar. Noch 1824 gab Thénard in seinem Traité de chimie an, von dem Nickel mache man keinen Gebrauch. Doch hatte schon 1776 Engeström gefunden, daß die in China zur Anfertigung von Geräthschaften gebräuchliche Metalllegirung, welche unter dem Namen Packfong *) ausgeführt wurde, aus Kupfer, Nickel und Zink bestehe. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts verarbeitete man bei Suhl im Hennebergischen eine weiße Metallmischung unter dem Namen Weißkupfer, die man aus alten, zu Kupferhütten gehörigen Schlacken darstellte, und von welcher erst 1823 ermittelt wurde, daß sie aus Kupfer und Zink bestehe. Um diese Zeit erhielt die Fabrikation des Argentans oder Neusilbers größere Verbreitung.

Kupfer.

Wenn den Uebersetzungen der Schriften des alten Testaments Vertrauen zu schenken ist, war das Kupfer (welches oft als Erz bezeichnet wird)

*) Packfong ist verderbt aus dem chinesischen Pack-Tong, welches weißes Kupfer bedeutet. Tong-Pack (Tomback) bedeutet wohl ganz dasselbe, wurde aber von den Europäern statt auf Weißkupfer sogleich auf Messing bezogen, wie denn irriger Gebrauch von ausländischen Namen für Metalle und Metalllegirungen nicht selten war.

Kupfer. den Iſraeliten wohlbekannt; ſchon vor der Sündfluth ſogar war nach Moſes Tubalkain geſchickt im Bearbeiten des Erzes. In der That iſt das Kupfer allen ſeinen Eigenſchaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweiſe frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zuſtande vorkommt, nach dem Schmelzen ſogleich hämmerbar und dehnbar iſt, und durch Zuſatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Auch waren in dem Alterthume — wie die Zeugniſſe gleichzeitiger Schriftſteller und Antiquitäten, die ſich bis auf unſere Zeit erhalten haben, ausweiſen — viele Geräthſchaften von Kupfer oder Erz, welche ſpäter, nachdem die Gewinnung und Bearbeitung des Eiſens ſich vervollkommnet hatte, allgemein aus dem letzteren Metall angefertigt wurden; ſo werden die Helden des Trojaniſchen Krieges als mit ehernen Waffen ausgerüſtet geſchildert, und ſelbſt für Geräthſchaften des Ackerbaues und für Handwerkszeug ſcheint Erz (Kupfer oder eine Legirung deſſelben), und nicht Eiſen, damals das gebräuchlichere Material geweſen zu ſein. (Apud antiquos priore aeris quam ferri cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant, äußert ſich auch Iſidorus im Anfange des 7. Jahrhunderts.) Der Zuſtand der metallurgiſchen Kenntniſſe der Völker des Alterthums läßt ſich dem der amerikaniſchen Völkerſchaften im 16. Jahrhundert vergleichen, bei welchen auch die Bearbeitung des Eiſens faſt unbekannt war, Waffen und ähnliche Gegenſtände aber aus Erz angefertigt wurden.

Schon oben (Seite 113) wurde darauf aufmerkſam gemacht, wie χαλκός und aes ſowohl Kupfer als Meſſing bedeuten; jedenfalls aber gingen beide Bezeichnungen früher auf Kupfer, als auf Meſſing, da die Bereitung des letzteren die Kenntniß des Kupfers vorausſetzte. Plinius wirft die zwei Bedeutungen von aes zuſammen; er ſagt: aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, was auf Meſſing zu gehen ſcheint, und gleich darauf: fit et ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio, was ſich wohl auf Kupfer bezieht. Dieſes nannten die Römer aes cyprium, ſpäter nur cyprium, und daraus wurde endlich cuprum. Einer andern Gegend ſchrieben die Griechen die Entdeckung des Kupfers zu; Solinus, welcher ſpäter als Plinius lebte, giebt an, zu Chalcis in Euboea ſei zuerſt Kupfer gefunden worden, und von dem Namen dieſer Stadt ſoll die griechiſche Bezeichnung für Kupfer und Erz, χαλκός, abgeleitet ſein.

Aus der ſpäteren Zeit haben wir über die Erkenntniß des metalliſchen

Kupfers hier nur wenig anzuführen. Geber machte bereits in seiner Summa perfectionis magisterii darauf aufmerksam, daß das Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird: in hoc tamen vitium habet (Venus), quoniam livescit de facili et infectionem ex aëre, acribus et acutis suscipit. Diese Eigenschaft des Kupfers, mit Säuren und mit anderen Metallen leicht Verbindungen einzugehen, ließ es bei den Alchemisten auch als meretrix metallorum benannt werden. — Geber's und Becher's Ansichten über die Zusammensetzung des Kupfers habe ich im III. Theile, Seite 98 und 110, erwähnt; über ihre irrigen Meinungen ist sich weniger zu wundern, als darüber, daß Winterl 1787 angab, einen Kupferkalk in Nickel und Reißblei zerlegt zu haben, und daß derselbe Chemiker 1789 behauptete, das Kupfer bestehe aus Nickel, Reißblei, Kieselerde und einem flüchtigen Stoffe. — Vom Cementkupfer spricht zuerst Basilius Valentinus; im ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Das Cement oder Laugen zu Schmölnitz in Ungarn, das zerfrißt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀« (Kupfer). Mehreres über die Fällung des Kupfers durch Eisen werde ich weiter unten anführen. — Die erste Angabe über einen Kupfergehalt von Pflanzenasche rührt von Bucholz (1816) her. Kupfer.

Von den Eigenschaften des Kupfers wurden früh erkannt, und dienten zum Theil bald als Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Metalls, die Färbung, welche es verkalkt dem Glase mittheilt, die blaue Färbung, welche Salmiakgeist davon erhält, und die Präcipitation durch Eisen.

Von Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) sagt Seneca, er habe die Kunst verstanden, Smaragde nachzuahmen, aber ohne anzugeben, wie. Theophrast (um 300 vor Chr.) berichtet in seiner Schrift über die Steine, dasjenige Glas sei besonders ausgezeichnet, welchem Kupfer zugemischt sei, denn es habe dann eine Verschiedenheit in der Farbe. Diodor, im 1. Jahrhundert vor Chr., giebt an, in den Kupferschmieden mache man Smaragde. Plinius sagt, das Glas werde mit Zusatz von Kupfer bereitet; die Massen, welche da entstehen, seien colore pingui nigricantes, und sie werden dann wieder geschmolzen und gefärbt (heißt dieses: mit anderem Glas zusammengeschmolzen, so daß durch die Verdünnung die grüne Farbe deutlicher hervortritt, oder: durch Anräuchern, Desoxydiren, roth gefärbt?). Die Analyse von antikem grünen Glase hat es außer Zwei- Färbung des Glases durch Kupfer.

Färbung des Glaſes durch Kupfer.

ſel geſetzt, daß es mittelſt Kupferoxyds gefärbt wurde. — Bei den erſten abendländiſchen Alchemiſten wird nur ſehr verſteckt angedeutet, daß Glas durch Kupfer grün gefärbt werden kann. Raymund Lull ſchreibt in ſeinem Compendio animae transmutationis artis metallorum vor, wenn man exmiraldum (emeraude, Smaragd) machen wolle, ſei aqua terrestris cupri und aqua aerea cupri anzuwenden. Baſilius Valentinus ſagt in ſeinen Gedichten von den Eigenſchaften der ſieben Planeten, der Smaragd ſei der Venus (dem Kupfer) eigen, und in der Abhandlung von den natürlichen und übernatürlichen Dingen: »In dem Schmaragd iſt der Sulphur Veneris«. Im 16. Jahrhundert wird die Anwendung des Kupferkalkes zur grünen Färbung des Glaſes von Allen gelehrt, die über die Nachahmung der Edelſteine ſchrieben.

Rothes Glas, mittelſt Kupferoxydul, färbten die Alten gleichfalls. Plinius beſpricht ein rubens vitrum atque non translucens, haematinon (blutroth) appellatum, welches ein ſo zubereitetes Glas geweſen zu ſein ſcheint. Auch iſt in antikem rothen Glaſe der Gehalt an Kupfer durch die Analyſe nachgewieſen, neben Eiſen, deſſen Zuſatz (um das Oxydiren des Kupfers zu Oxyd zu verhüten) damals alſo ſchon als nützlich erkannt worden war. Neri, im Anfange des 17. Jahrhunderts, lehrte Kupfer calciniren, um mittelſt deſſelben Glas roth zu färben; auch er ſchrieb vor, Eiſenfeile, Eiſenhammerſchlag und andere desoxydirende Subſtanzen zuzuſetzen, damit die rothe Farbe ſchön erſcheine. Kunkel ſagt in ſeinem Laboratorio chymico: »Man ſetze den« (mit Alkali) »geſchmolzenen Kießlingen nur ♀« (Kupfer) »zu, und laſſe ſie mit dem Sale Tartari ſchmelzen, ſo wird man finden, daß dieſes ſogenannte Vitrum eine Röthe an ſich nimmt«. Später kam die Kunſt, mittelſt Kupferoxydul rothes Glas zu bereiten, faſt ganz in Vergeſſenheit; von einigen Künſtlern wurde berichtet, ſie könnten rothes Glas auch ohne Goldpurpur bereiten, und der bekannte Metallurg und Mineralog Ferber theilte 1773 in ſeinen »Briefen aus Wälſchland« mit, die ſchönſten rothen Stifte zu Moſaikarbeiten habe zu Rom früher nur Ein Künſtler, Namens Mathioli, und zwar aus einer Kupferſchlacke, darſtellen können; aber im Allgemeinen betrachtete man die Kunſt, rothes Glas ohne Zuſatz von Gold hervorzubringen, als verloren gegangen. Erſt von 1828 an, wo Engelhardt's Löſung einer über dieſen Gegenſtand von dem Berliner Gewerbverein geſtellten Preisaufgabe publicirt wurde, iſt das Verfahren, Glas mit Kupferoxydul roth zu färben, wieder allgemein bekannt.

Die Fällung des Kupfers durch Eisen finde ich zuerst bei Basilius Valentinus erwähnt. Bald berichtet er einfach das Factum (vergl. Seite 161), und drückt sich dann selbst ganz richtig aus, Eisen fälle Kupfer (vergl. die Theil II, Seite 292 angeführte Stelle, wo ♂ bekanntlich Eisen, ♀ Kupfer bedeutet), bald betrachtet er den Vorgang als auf einer wahren Metallverwandlung beruhend, wie er denn im Triumphwagen des Antimonii von einer aus (kupferhaltigem) Vitriol gewonnenen Lösung sagt: »Diese Solutio, dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem«, und in dem ersten Buch seines letzten Testaments, wo er die Bildung des Cementkupfers als auf einer bloßen Färbung des Eisens beruhend ansieht: »Es kann aus dem Eisen ein ♀ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, daß das beste Kupfer daraus wird; doch behält es die Gläsigkeit« (Härte, Sprödigkeit) »noch, wiewohl sie von der Farbe etwas ist getrucket worden durch die mercurios corporum«. Dieser Irrthum ist bei Basilius um so auffallender, da er von manchem Vitriol ganz gut wußte, daß Kupfer bereits in ihm enthalten ist (vergl. unten schwefelsaures Kupferoxyd). — Solche Ansichten, daß gewisse Wasser, in welchen man einen Gehalt an Kupfer nicht kannte oder leugnete, das Vermögen haben, Eisen in Kupfer zu verwandeln, erhielten sich aber lange. So führt Paracelsus in seinem Tractat de tinctura physicorum als einen Beweis für die Möglichkeit der Transmutation der Metalle an, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. So erklärt Libavius in dem II. Theil seiner Commentariorum Alchemiae diese Verwandlung als auf dem Umstande beruhend, daß zu den Elementen des Eisens noch Schwefel trete, wodurch die Mischung des Kupfers entstehe: notum est ex ferro fieri cuprum, per augmentum vitriolati sulphuris. Könne man diesen zugesetzten Schwefel wieder abscheiden, so müsse wieder Eisen entstehen: si jam hoc cuprum spolietur, redibit natura ferri. Uebrigens sah er die Verwandlung des Eisens in Kupfer für eine ganz ähnliche Sache an, wie die Verwandlung des Eisens in Stahl (vergl. Seite 141). Selbst nachdem van Helmont richtig behauptet hatte, Kupfer präexistire da schon, wo es durch Eisen ausgeschieden werde, und nachdem auch Angelus Sala dieselbe Wahrheit vertheidigt hatte, waren noch Viele, die an der alchemistischen Erklärung festhielten. Dieser Erklärung gemäß faßte 1664 Wedel in Jena die Erscheinung auf, welcher damals auf Befehl seines Landesherrn nach

Fällung des Kupfers durch Eisen.

Ungarn ſchreiben mußte, um über die wunderbare Transmutation des Eiſens zu Kupfer nähere Nachricht einzuholen, und noch 1690 führte der Helmſtädter Profeſſor der Chemie Stiſſer die Bildung des Cementkupfers als einen Beweis für die Möglichkeit der Metallverwandlung an. So langſam wurde die richtigere Auffaſſung des Vorganges angenommen. Uebrigens zeigte auch Boyle, daß Kupfer aus ſeinen Löſungen durch Zink (in ſeiner History of Fluidity and Firmness, 1661) und durch Eiſen (in ſeiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675) metalliſch gefällt werde, und erklärte den Vorgang dahin, daß das Auflöſungsmittel hier ein aufgelöſtes Metall fallen laſſe, um das fällende aufzunehmen.

Färbung des Ammoniaks durch Kupfer.

Schon die Alten ſcheinen die Färbung von Körpern, die flüchtiges Laugenſalz enthalten, durch Kupfer wahrgenommen zu haben; wo Dioskorides von dem als *lós* (Grünſpan) bezeichneten Körper redet, welcher Name mehreren ſehr verſchiedenen Kupferverbindungen beigelegt wurde, ſagt er, wirkſam ſei dieſer Körper auch, und von ſchöner Farbe, wenn er aus Kupfer, altem Urin und Eſſig bereitet ſei. Die erſte beſtimmte Beobachtung über die blaue Färbung des Ammoniaks mit Kupfer theilte aber Libavius in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) mit: Kalkwaſſer, worin Salmiak gelöſt ſei, färbe ſich in Berührung mit Meſſing blau (aqua calcis, in qua sal ammonius solutus sit, caeruleo colore tingitur super orichalco). Auf die Löslichkeit des Kupfers in flüchtigem Laugenſalze machte dann wieder Boyle in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) aufmerkſam, und zeigte in dem zweiten Theile ſeiner Schrift on the usefullness of experimental philosophy (1671), daß ſich dieſe Erſcheinung als eine Reaction auf Kupfer benutzen laſſe. Auch Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) theilte mit: »wenn man calcem Veneris, welcher durch Ausglühen und Ablöſchen gemachet, damit (mit spiritu urinae) übergeußet, zeucht er in einer Stund eine ſchöne blawe Farbe daraus«, und gab auch an, die geſättigte Löſung ſetze an einem kalten Orte einen »himmelblawen Vitriol« ab, »welcher in kleiner Dosi ſtarke Vomitus machet«. Daß bei der Auflöſung des Kupfers in Ammoniak zu einer blauen Flüſſigkeit Luft abſorbirt wird, nahm bereits Boyle wahr, und er gab auch in den Philosophical Transactions für 1675 an, daß eine farbloſe Auflöſung des Kupfers in Salmiakgeiſt ſich an der Luft blau färbt. Sein Landsmann Slare ſuchte in derſelben Zeitſchrift 1693

dieſe Farbenveränderung aus dem Zutritt von Salzen aus der Luft zu erklären.

Das Oxydiren des Kupfers durch Glühen iſt ſeit langer Zeit in Anwendung. Dioskorides ſagt, gebranntes Kupfer, κεκαυμένος χαλκός, ſei gut, wenn es roth ſei und bei dem Reiben ein zinnoberrothes Pulver gebe; das ſchwarze ſei zu ſtark gebrannt. Es werde aus alten Schiffsnägeln bereitet, und zwar brennen es Einige in einem irdenen Geſchirre mit Schwefel und Salz geſchichtet, Andere mit Alaun, Andere ohne allen Zuſatz, aber ſehr lange; Einige brennen es auch, nachdem ſie es mit Eſſig befeuchtet haben. Der Kupferhammerſchlag heißt bei Dioskorides ἄνθος χαλκοῦ (flos aeris, Kupferblüthe); er ſei leicht zu zerkleinern und zerrieben roth; er dürfe keine Kupferſpäne enthalten, mit welchen er verfälſcht werde. Er werde bereitet, indem man auf glühendes (eben ausgeſchmolzenes) Kupfer Waſſer gieße, durch die plötzliche Verdichtung und Zuſammenziehung werde die beſagte Kupferblüthe gleichſam ausgeſpien und blühe aus (ὑπὸ τῆς αἰφνιδίου πυκνώσεως καὶ συναγωγῆς ὥσπερεί ἐκπτύεται καὶ ἐπανθεῖ τὸ προειρημένον). Von dieſem bei raſcher Abkühlung des glühenden Kupfers freiwillig ſich ablöſenden Kupferhammerſchlag wird von Dioskorides der bei dem Hämmern des Kupfers abfallende als λεπὶς χαλκοῦ (squama aeris, Kupferſchuppe) unterſchieden, welche aus den Kupferſchmieden von Cypern komme; diejenige ſei zu verwerfen, welche von ſchlechtem und von weißem Kupfer herrühre; gut ſei die, welche roth ſei und mit Eſſig angefeuchtet Grünſpan gebe. — In gleicher Weiſe äußert ſich Plinius über das calcinirte Kupfer. — Auch Geber kannte die Calcination des Kupfers, und erklärte den Vorgang als auf einer Verbrennung der ſchwefligen Theile des Kupfers beruhend (exposita ad ignitionem Veneris lamina, flammam dabit sulphuream, et squamam in superficie sua causabit pulverisabilem, et illud ideo, quoniam ex propinquioribus ejus partibus faciliorem sulphuris necesse est combustionem fieri, ſagt er in der Summa perfectionis magisterii). Oxyde des Kupfers.

Schon bei mehreren Chemikern aus dem Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie iſt zwar von mehr oder minder verkalktem Kupfer die Rede, aber ohne daß in ihren Ausſagen ein Beweis für die Kenntniß verſchiedener Oxydationsſtufen dieſes Metalls liegt. Erſt Prouſt zeigte, daß außer dem ſchwarzen Kupferoxyd, welches in den gewöhnlichen Kupferoxydſalzen enthalten iſt, noch eine niedrigere Oxydationsſtufe dieſes Me-

Oxyde des Kupfers. talls existire; er fand dies bei seinen Untersuchungen über das Zinn, welche 1798 und 1799 in verschiedenen Auszügen, 1800 vollständig veröffentlicht wurden; indem er Zinnchlorür auf schwefelsaures, salpetersaures, salzsaures, essigsaures oder kohlensaures Kupferoxyd einwirken ließ, erhielt er Kupferchlorür, und er erkannte, daß dieser Körper, als salzsaures Kupfer betrachtet, ein neues Oxyd des Kupfers von niedrigerem Sauerstoffgehalt einschließe. Dieses neue Oxyd lehrte er durch Erhitzen des Kupferchlorürs mit Kali darstellen, und entdeckte an ihm, daß es in Berührung mit Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure in höheres Oxyd und metallisches Kupfer zerfällt, auch daß seine Auflösung in Ammoniak farblos ist, und an der Luft sich durch Bildung des höheren Oxyds bläut. — Als natürlich vorkommendes Kupferoxydul erkannten Chenevix 1802 das Rothkupfererz aus Cornwall (er bestimmte die Zusammensetzung dieses Oxyduls richtiger, als dies durch Proust geschehen war) und Klaproth 1807 das aus Sibirien. — Krystalle von rothem Kupferkalke (Kupferoxydul), welche sich an den Bruchstücken einer unter Wasser gefundenen kupfernen Statue gebildet hatten, beschrieb schon Sage in den Pariser Memoiren für 1778.

Den Niederschlag aus Kupferlösung durch Weinsteinsalz (kohlensaures Kali) statt des Grünspans zum Malen anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656). Die Bildung dieses Niederschlags benutzte als eine Reaction auf Kupfer Tachenius; in seinem Hippocrates chymicus (1666) behauptete er, das venetianische Rosenwasser, an dem man brechenerregende Wirkung wahrgenommen hatte, verdanke diese Eigenschaft einem Gehalt an Kupfer, welcher ihm von den kupfernen Destillationsgeräthschaften zukomme; um es nachzuweisen, habe man nur einiges Alkali zuzusetzen, wo ein grüner Niederschlag entstehe, den man zu Kupfer reduciren könne. — Daß die grünen Niederschläge, welche man bei unvollständiger Fällung von Kupferoxydsalzen mit Kali erhält, basische Salze sind, erkannte Proust 1799, und er behauptete bereits, daß der blaue Niederschlag, der bei vollständiger Fällung entsteht, Kupferoxydhydrat sei, was Berthollet noch 1803 bestritt, in der Meinung, auch der blaue Niederschlag sei ein basisches Salz.

Ueber die Chrysocolla der Alten. Hier ist auch Einiges über die Chrysocolla der Alten zu sagen, unter welcher Bezeichnung die verschiedenartigsten Körper zusammengefaßt wurden. Chrysocolla (von χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) bedeutet ursprünglich

eine Subſtanz, welche bei dem Löthen des Goldes angewandt wurde, und namentlich einen Körper, der aus Urin bereitet wurde (ſo giebt Strabo an, Chryſocolla werde aus Kinderurin dargeſtellt), alſo ein (phosphorſäurehaltiges) Harnſalz. Dieſes färbt ſich bei dem Löthen des Goldes mit Kupfer oder einer Kupferlegirung blaugrün, und dieſer Umſtand wohl ließ die Bezeichnung Chryſocolla übertragen auf blaugrüne oder grüne Körper überhaupt, von welchen man erkannte, daß ſie in beſtimmter Beziehung zum Kupfer ſtehen (bei dem damaligen Zuſtande der chemiſchen Kenntniſſe iſt wohl kaum zu ſagen, daß man in allen als Chryſocolla benannten Subſtanzen wirklich einen Kupfergehalt erkannt habe). Aus einer ſolchen Uebertragung dieſes Namens mußte aber nothwendig eine große Confuſion hervorgehen. So ſagt Theophraſt (um 300 vor Chr.) in ſeiner Schrift *περὶ λίθων* (über Steine), indem er gar auch noch die Bezeichnungen Chryſocolla und Smaragd zuſammenfaßt, daß Viele glauben, dieſe beiden Mineralien ſeien einerlei Art, denn der Smaragd vereinige das Gold ebenſo gut als die Chryſocolla, und man wende die kleineren Smaragde auch zum Löthen an. Von dem, was er hier Smaragd nennt, giebt er als einen Fundort die Inſel Cypern an, und von der Chryſocolla ſagt er, ſie finde ſich vorzüglich, wo Kupfergruben ſeien. Es iſt alſo wohl Malachit gemeint. — Die eigentliche Chryſocolla wird bei Dioskorides als Grünſpan (*ἰός*) genannt; er ſagt, ein ſolcher werde auch, um damit Gold zu löthen, von den Goldſchmieden bereitet, aus Kinderurin mittelſt eines kupfernen Mörſers und Stößels; er ſpricht nicht vom Abdampfen, was ohne Zweifel noch geſchah. Von der Chryſocolla ſagt er, am beſten ſei die armeniſche, lauchgrüne, dann komme die macedoniſche und die cypriſche; ſie habe brechenerregende Wirkung. — Plinius berichtet, Chryſocolla ſei eine Feuchtigkeit in den Erzgruben, welche durch die Kälte feſt wie Bimsſtein werde; beſſere komme in den Kupfergruben, andere in Silber- und Bleigruben vor. Man mache auch künſtliche, indem man Waſſer während des Winters auf die Bergart einwirken und im Sommer vertrocknen laſſe, ſo daß faſt alle Chryſocolla zerſetzte (putris) Bergart ſei. Er unterſcheidet mehrere Arten von Chryſocolla, und ſagt dann, zum Goldlöthen werde auch welche gemacht aus cypriſchem Grünſpan und Urin. — Bei ſpäteren Schriftſtellern iſt die Verwirrung faſt noch größer, da einerſeits grüne Kupfermineralien, andererſeits alle Salze, die zum Löthen dienlich ſind, Chryſocolla genannt wurden, namentlich der Borax.

Ueber die Chryſocolla der Alten.

Schwefelkupfer. Geber ſcheint ſich mit der Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer bereits beſchäftigt zu haben, denn in ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er, Schwefel färbe das Kupfer goldgelb: Aes assumit ex eo (sulphure) solis effigiem. Iſt hier wohl von der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Eiſen die Rede, oder geht jener Ausſpruch daraus hervor, daß Geber vielleicht wußte, in dem Kupferkies ſei neben Kupfer auch Schwefel enthalten? Der Kupferkies ſelbſt war ſchon lange vor ihm zur Darſtellung des Kupfers angewandt worden, wie die oben (Seite 146) aus Dioskorides angeführte Stelle beweiſt; derſelbe Schriftſteller ſpricht auch von dem Röſten dieſes Minerals, und daß es dabei zerreiblich werde. Die Exiſtenz zweier verſchiedener Schwefelungsſtufen des Kupfers bewies Prouſt 1801.

Schwefelſaures Kupferoxyd. Ich habe ſchon bei der Geſchichte des Eiſenvitriols (Seite 146 f. dieſes Theils) darauf aufmerkſam gemacht, welche Unſicherheit in den früheren Mittheilungen über Vitriol im Allgemeinen herrſcht. Auch die älteren Angaben, welche am paſſendſten auf den Kupfervitriol bezogen werden, können zum Theil auf Eiſenvitriol gegangen ſein. Daß das, was Dioskorides χάλκανθον, chalcanthum, nennt, ein Vitriol geweſen ſei, kann man aus den gleich mitzutheilenden Eigenſchaften ſchließen; daß es Kupfervitriol war, macht die Etymologie des Namens wahrſcheinlich, wonach das gemeinte Präparat in irgend einer Beziehung zu Kupfer ſtehen mußte. Dioskorides ſagt, Chalkanthum ſei zwar immer daſſelbe, inſofern es eine eingedickte Flüſſigkeit ſei, aber es gebe doch drei verſchiedene Arten. Eine entſtehe aus der Feuchtigkeit, welche tropfenweiſe in einige Gruben ſickere, und werde von denen, welche die cypriſchen Bergwerke bearbeiten, Stalaktis genannt. Eine andere ſtehe wie ein Sumpf in Höhlen, und gewinne Zuſammenhang, wenn ſie in ausgehöhlte Behälter gebracht worden ſei. Die dritte, welche man geſottenes Chalkanthum (χάλκανθον ἑφθόν) nenne, werde in Spanien bereitet, und ſei zwar von ſchöner Farbe, aber ſchwach an (mediciniſchen) Kräften; man ſiede die Auflöſung und laſſe ſie dann in Behältern ſtehen; das Chalkanthum werde hier feſt, und man theile es in würfliche Stücke, welche unter ſich verwachſen ſeien. Für das beſte halte man, was blau, ſchwer, dicht und durchſcheinend ſei. Das geſottene (eiſenhaltigere?) werde für beſſer zum Schwarzfärben gehalten, habe aber nach der Erfahrung weniger Heilkräfte. Unter dieſen wird namentlich die brechenerregende Wirkung genannt. Da wo Dioskorides vom Grünſpan (ἰός) ſpricht, verwechſelt er offenbar auch Kupfervitriol damit; er ſagt, daß zwei Arten des erſteren

auch in den Cypriſchen Bergwerken entſtehen ſollen, eine, welche auf Mineralien ausblühe, die Kupfer enthalten, und eine andere, die bei großer Hitze aus einer Grube ausſickere. — In einer neueren hiſtoriſchen Schrift findet man angegeben, nach Dioskorides und Plinius habe man auch Grünſpan bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel und durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das entſtehende Product; von keinem der genannten Schriftſteller iſt mir indeß eine ſolche Angabe bekannt. — Plinius ſagt, die Griechen nennen chalcanthum, was bei den Römern atramentum sutorium heiße. Es werde in Spanien aus Grubenwaſſern geſotten; die Flüſſigkeit ſchöpfe man in hölzerne Behälter, in welche, von darüber liegenden Querhölzern herab, durch Steine angeſpannte Stricke hängen, an welche das atramentum ſich traubig anhänge (vergl. Theil III, Seite 64). Es entſtehe auf verſchiedene Weiſe, indem man in eine Art von Erde Gruben mache, an deren Wandungen es im Winter als Stalaktiten ſich anhänge, oder in Höhlungen von Geſteinen, durch den Einfluß des Regenwaſſers und der Kälte, oder es werde nach Art des Salzes bereitet, durch die Sonnenhitze. Alſo gab es zwei Arten, foſſiles (aus dem vitriolhaltigen Waſſer durch Kälte auskryſtalliſirtes) und künſtliches (durch Abdampfen gewonnenes). Je blaſſer es von Farbe ſei, um ſo ſchlechter (zum mediciniſchen Gebrauch?) ſei es; in der Heilkunſt finde man vorzüglich das cypriſche bewährt. Das war alſo wohl im Allgemeinen kupfer- und eiſenhaltiger Vitriol, durch die Zerſetzung von Kupferkies entſtanden. Schwefelſaures Kupferoxyd.

Geber ſpricht von dem Vitriol aus Cypern (z. B. in der Theil III, Seite 226 mitgetheilten Stelle), der alſo wohl blauer Vitriol geweſen iſt. In den Ueberſetzungen ſeiner Schriften werden auch cuperosa und vitriolum Romanum genannt, aber ohne zureichende Beſchreibung, daß man eine Muthmaßung über die Bedeutung dieſer Worte wagen dürfte; das erſte bedeutet wahrſcheinlich manchmal auch Grünſpan. Baſilius Valentinus ſpricht viel vom blauen Vitriol, den er durch Umkryſtalliſiren reinigen lehrte („der beſte Vitriol iſt der, ſo in Ungarn gebrochen wird, eines ſehr hohen Grades an Farbe, nicht ſehr ungleich einem ſchönen blauen Saphyr; je öfter derſelbig solvirt und coagulirt wird, je öfter erhöhet er ſich in ſeiner Anſchauung in die allerreinſte Farb“, ſagt er in ſeinem letzten Teſtament, und in ſeinen Schlußreden: „Man nimmt guten Ungriſchen Vitriol und solvirt ihn mit distillirtem Waſſer, und coagulirt ihn wieder, cryſtallirt, repetitur quinquies et sic munde purgatur, alsdenn ſeynd die Salia, Alaun und

Schwefelſaures Kupferoxyd.

Niter davon geſchieden«). Baſilius wußte übrigens von manchem Vitriol, daß das Kupfer darin präexiſtirt, und nicht erſt durch chemiſche Mittel bei der Bearbeitung des Vitriols neu erzeugt wird; in der erſteren der angeführten Schriften ſagt er: »Aus dem Goßlariſchen fossili Victriol kann man ohne allen Zuſatz Kupfer machen, aus dem man dann wieder einen Victriol machen kann«. Der blaue Vitriol (der aber nach den beſchriebenen Operationen doch immer noch Eiſen enthielt) heißt bei Baſilius vitriolum commune: was bei ihm vitriolum Veneris genannt wird, iſt oft Grünſpan (vergl. Theil III, Seite 64), und überhaupt geht dieſe Bezeichnung bei älteren Schriftſtellern auf ſehr verſchiedenartige Kupferſalze, wie denn Libavius in ſeiner Alchymia (1595) für die Bereitung des vitrioli Veneris vorſchreibt: Ad medicinam ita fit: Lamellae cupri, vel etiam orichalci (Meſſing), oblinuntur aqua salis, vel liquore salis nitri, vel aceto destillato suspenduntur ad aërem, donec aeruginem reddant, quae eluitur aqua fontana; elementaris aquositas divaporatur ad spissitudinem syrupi; reliquum ponitur ad coagulandum; und wie auch noch Glauber Kryſtalle aus ammoniakaliſcher Kupferlöſung (vergl. Seite 164) als vitriolum Veneris bezeichnet. — Baſilius Valentinus ſcheint bereits gewußt zu haben, daß aus Kupfer und Eiſen ein gemiſchter Vitriol entſtehen kann; ſo ſagt er in ſeinem letzten Teſtament: »Venus und Mars können in einen tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden«. Aber nach den Stellen, wo er ſich genauer darüber ausſpricht, ergiebt ſich als ſeine Meinung, daß Säure, die aus kupferhaltigem Vitriol deſtillirt worden ſei, mit Eiſen einen Vitriol gebe, welcher die geheimen Kräfte beider Metalle beſitze (daß man die aus blauem oder grünem Vitriol bereitete Säure für kupfer- oder eiſenhaltig hielt, wurde ſchon im III. Theil, Seite 305 erinnert); in dieſem Sinne ſagt er in dem 4. Buche ſeines letzten Teſtaments, »durch ſolche Solution und Coagulation werde Venus und Mars recht mit einander vereinigt«, und in der Offenbarung der verborgenen Handgriffe, »durch ſolche Mittel ſeyen ♂ und ♀ vereiniget worden«. Diejenigen aber, welche auf ſeine Autorität hin den Vitriol für die materia prima zur Darſtellung des Steins der Weiſen hielten (vergl. Theil II, Seite 229; er ſagt auch in ſeinem letzten Teſtament, da wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, »daß wo Kupfer und Eiſen vorhanden, der Saame des Goldes gemeiniglich nicht weit davon iſt«), arbeiteten vorzugsweiſe mit ſolchem Vitriol, zu deſſen Bereitung beide Metalle gedient hatten, und auf dieſe Arbeiten beziehen ſich

die Troſtſprüche, die in alchemiſtiſchen Schriften des Mittelalters, und ſelbſt noch von Becher, angeführt werden: »Wer da kennt Martis und Veneris Schlack', der kann füllen Beutel und Sack«, oder: »Qui non laborat in Venere et Marte, est stultus in arte« und ähnliche. — Agricola beſchreibt in ſeiner Schrift de re metallica die Darſtellung des Kupfervitriols bei der des Eiſenvitriols und des Alauns, ohne die beiden erſteren als weſentlich verſchieden anzuſehen, und auch in ſeiner Abhandlung de natura fossilium unterſcheidet er nur verſchieden gefärbte, nicht aber weſentlich verſchiedne Vitriole: (atramentum) aut candidum, aut pallidum, aut viride, aut caeruleum est, ac quoniam hi colores modo saturi sunt, modo diluti, multae in eis differentiae sunt. Den Kupfervitriol im Kleinen darzuſtellen, wurden erſt ſpät Vorſchriften gegeben. Van Helmont in ſeinem Tractat de lithiasi (1644) ſchrieb vor, Kupfer mit Schwefel ſtark zu erhitzen und mit Regenwaſſer zu behandeln, Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), Kupfer mit Schwefelſäure zu kochen (er ſagt, man könne aus Eiſen und Kupfer auch Vitriol durch gemeinen Schwefel [nach van Helmont's Methode] machen, allein es ſei mühſamer). Stahl bemerkte in ſeiner Betrachtung von den Salzen (1723), daß aus ſalpeterſaurer Kupferſolution, welcher Schwefelſäure zugeſetzt wird, Kupfervitriol anſchießt. Schwefelſaures Kupferoxyd.

Den Kupferſalmiak oder das cuprum ammoniacale lehrte zuerſt Stiſſer zu Helmſtädt in einem Specimine secundo actorum laboratorii chemici 1693 aus Kupfervitriolauflöſung und Salmiakgeiſt als ein arcanum epilepticum darſtellen. Schwefelſaures und Kupferoxyd-Ammoniak.

Boyle (Experimenta et observationes physicae, 1690) kannte bereits die Kryſtalle, welche aus einer Auflöſung von Kupfer in Salzſäure ſich bilden und in Weingeiſt löslich ſind. Außer dieſem waſſerhaltigen Kupferchlorid war ihm auch das Kupferchlorür bekannt; in ſeinen Considerations and experiments about the origin of qualities and forms (1664) beſchreibt er die Einwirkung in der Hitze von Queckſilberſublimat auf metalliſches Kupfer, wie dieſes zu einer brüchigen Maſſe zerfreſſen wird, welche er mit Benzoeharz vergleicht, und von der er beobachtete, daß ſie an der Luft grün wird. Sonſt verglich auch Boyle den ſo entſtehenden Körper mit Harz oder Gummi; er kannte auch ſeine Schmelzbarkeit. Das ſo bereitete Kupferchlorür wurde ſeitdem als resina cupri oder cuprum gummatosum, Chlorkupfer.

Kupfergummi, bezeichnet. Als Verbindungen der Salzſäure mit zwei verſchiedenen Oxydationsſtufen des Kupfers betrachtete das Kupferchlorid und das Kupferchlorür zuerſt Prouſt, welcher das letztere durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf Kupferoxydſalze (vergl. Seite 166) darſtellen lehrte.

Salpeterſaures Kupferoxyd.

Glauber giebt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) an, die Löſung des Kupfers in Salpeterſäure hinterlaſſe bei dem Verdunſten eine dunkelgrüne Maſſe. Boyle erwähnt in ſeinen Doubts and Experiments touching the various Figures of Salts (1664) der Kryſtalle, welche aus dieſer Löſung anſchießen, und macht in einer Abhandlung über einige Urſachen der Ungeſundheit der Luft (1685) auch darauf aufmerkſam, daß dieſe Löſung die Flamme blau und grün färbt. (Daß Kupferniederſchläge die Flamme des darüber abbrennenden Weingeiſtes grün färben, gab Bourdelin in den Pariſer Memoiren für 1755 an; nachher empfahl Margraf 1765 Kupferlöſung anzuwenden, um grünes Feuer zu machen.) Daß kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Kupfer, in Stanniol gewickelt, Feuererſcheinung zeigen kann, wurde durch Higgins 1773 bekannt.

Arſenigſaures Kupferoxyd.

Arſenigſaures Kupferoxyd lehrte Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie 1778 durch Fällen einer Kupfervitriolſolution mit einer Löſung von weißem Arſenik in Potaſche darſtellen; der Präcipitat wurde ſpäter als Scheele'ſches oder Schwediſches Grün bezeichnet.

Queckſilber. Bekanntwerden deſſelben.

Das Queckſilber ſcheint ſpäter als das Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei oder Eiſen bekannt geworden zu ſein; Moſes erwähnt ſeiner nicht, und ebenſo wenig die älteren griechiſchen Schriftſteller. Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſpricht davon in ſeiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien). Er ſagt, die Kunſt ahme manchmal die Natur nach, und bringe Dinge eigener Art hervor, einige des Nutzens, andere des Ausſehens halber, manche vielleicht in beiderlei Rückſicht, wie das Queckſilber (*χυτὸν ἄργυρον*, flüſſiges Silber), denn auch davon mache man Gebrauch. Dieſes werde gemacht, indem Zinnober mit Eſſig in einem kupfernen Gefäße mittelſt eines kupfernen Stößels gerieben werde. — Dioskorides (im 1. Jahrhundert nach Chr.) ſagt, Queckſilber (*ὑδράργυρος*, von *ὕδωρ*, Waſſer und *ἄργυρος*, Silber) werde bereitet aus Zinnober; man thue in ein irdenes Geſchirr eine eiſerne Schale mit dem Zinnober, kitte einen Deckel darauf und erhitze mit

Kohlen; der an dem Deckel ſich anhängende Sublimat (wörtlich: Ruß) werde abgelöſt und abgekühlt zu Queckſilber (*θέντες γαρ ἐπὶ λοπάδος κεραμέας κόγχον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα, περιαλείψαντες πηλῷ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἄνθρακιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῷ ἄμβικι αἰθάλη ἀποξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα, ὑδράργυρος γίνεται*). Es finde ſich auch, wo Silber ausgeſchmolzen werde; da vereinige es ſich in Tropfen an der Decke (des Ofens? vielleicht bei Bearbeitung von Queckſilber und Silber haltendem Fahlerz). Unerklärlich wäre aber folgende Angabe, wenn ſie wirklich Dioskorides ſo gemacht hat: man bewahre das Queckſilber in gläſernen oder bleiernen oder zinnernen oder ſilbernen Gefäßen, denn jeden andern Stoff zerfreſſe es und mache ihn zerfließen (*φυλάττεται δὲ ἐν ὑελίνοις, ἢ μολυβδίνοις, ἢ κασσιτερίνοις, ἢ ἀργυροῖς ἀγγείοις· τὴν γὰρ ἄλλην ὕλην πᾶσαν διεσθίει καὶ ποιεῖ ἀποῤῥεῖν*, iſt die allgemein angenommene Lesart, die aber ſchwerlich der urſprüngliche Text iſt; Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, welcher über das Queckſilber Mehreres gerade ſo wie Dioskorides mittheilt, ſagt auch richtiger: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat). Verſchluckt wirke es verderblich, weil es durch ſeine Schwere die Eingeweide durchlöchere. — Plinius bezeichnet das natürliche Gediegen-Queckſilber als argentum vivum, und vergleicht die Form ſeines Vorkommens, daß es in Kügelchen auf Mineralien ſitzt, mit Geſchwüren. Nachdem er von den ſilberhaltigen Gängen und Adern gehandelt hat, fährt er fort: Est et lapis in his venis, cujus vomica liquoris aeterni argentum vivum appellatur; venenum rerum omnium. — — Omnia ei innatant, praeter aurum; id unum ad se trahit. (Beſtimmter noch machte Vitruvius darauf aufmerkſam, wie ein noch ſo ſchwerer Stein auf dem Queckſilber ſchwimme, während ein kleines Stück Gold darin unterſinke.) Das aus Zinnober künſtlich dargeſtellte Queckſilber unterſcheidet Plinius als hydrargyrum; er theilt die zwei ſchon bei Theophraſt und Dioskorides erwähnten Verfahrungsweiſen mit, es aus dem Zinnober darzuſtellen.

Queckſilber. Bekanntwerden deſſelben.

Den abendländiſchen Chemikern war das Queckſilber ſtets bekannt; Mehreres, was auf ihre Anſichten über daſſelbe Bezug hat, habe ich ſchon früher mitgetheilt, namentlich die Meinungen über das Queckſilber als ein Element aller Körper oder einen Beſtandtheil der Metalle (Theil I, Seite 88, Theil II, Seite 271 f. und Theil III, Seite 97 ff.). Es wurde bereits er-

Anſichten über das Queckſilber als Element.

Anſichten über das Queckſilber als Element.

innert, daß bei den Alchemiſten des Mittelalters als Queckſilber derjenige hypothetiſche Beſtandtheil der Körper bezeichnet wurde, welcher in der Hitze unverändert ſich verflüchtige; in dieſem Sinne wird bei Raymund Lull der Weingeiſt argentum vivum vegetabile, und das bei der Deſtillation von faulem Urin gewonnene flüchtige Laugenſalz mercurius animalis genannt, und in demſelben Sinne ſagt Baſilius Valentinus in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen«: »Es ſind vielerlei Arten des Queckſilbers; der mercurius aus dem animaliſchen und vegetabiliſchen iſt nur ein fumus oder Rauch, unbegreifliches Weſen, es werde dann ſolcher Rauch gefangen und zum Oehl gebracht« (condenſirt). — Was hier noch nähere Angaben verlangt, ſind beſonders die Anſichten über die chemiſche Natur des Queckſilbers und die verſchiedenen Methoden, es rein darzuſtellen.

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, handelt in ſeinen XX. L. originum das Queckſilber mit dem Silber zuſammen ab. Geber im 8. Jahrhundert ſpricht über das Queckſilber und ſeine Reinigung an verſchiedenen Stellen ſeiner Summa perfectionis magisterii. Er ſagt im Allgemeinen: Argentum vivum, quod et Mercurius appellatur, antiquorum usu, est aqua viscosa in visceribus terrae, substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum ab humido aequaliter. Ideoque fugit superficiem planam de facili propter suae aquae humiditatem. — — Non submergitur aliquod metallorum in Mercurio, nisi Sol (das Gold). Zur Reinigung des Queckſilbers ſchreibt Geber die Deſtillation (oder Sublimation, wie die Operation in den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften bezeichnet iſt) vor: Nunc totam intentionem sublimationis argenti vivi determinemus. Est ergo completa summa illius depuratio terreitatis et remotio aqueitatis illius. Geber giebt den Rath, das Queckſilber über Marmor oder Glas oder Salz, am beſten aber über Kalk abzuziehen; er wußte bereits, daß bei Zuſatz von Zinn oder Blei das Queckſilber unrein überdeſtillirt, ſo daß ſich an ihm eine ſchwarze Haut bildet: Ab istis (marmore, vitro etc.) mundatur (argentum vivum), ab aliis vero, cum quibus convenit, non mundatur sed potius corrumpitur, quia sulphureitatem habent omnia talia, quae ascendens cum eo in sublimatione ipsum corrumpit. Et in hoc experientiam vides, quia si sublimas illud a stanno vel plumbo, ipsum post sublimationem infectum conspicies

nigredine. Eine andere Reinigungsmethode beſchreibt er in dem Kapitel de mercurii essentia; er ſagt hier, vieles Queckſilber ſei nicht recht weiß und ſetze eine ſchwarze Erde ab; man reinige es durch die Sublimation oder auf folgende Art: Sumatur patella vitrea vel terrea, et in ea mittatur argentum vivum, super quod fundatur aceti fortissimi parva quantitas; post mittatur ad ignem lentum ne ferveat, et agitetur continue cum digitis super fundum patellae, ut dividatur argentum vivum in similitudinem subtilissimi pulveris albi, donec totum acetum evaporet, et ipsum argentum vivum redeat; post vero, quod faetulentum et nigrum videris ex illo emanasse, lava et abjice, et hoc iterata vice multiplica, quousque videris colorem suae terreitatis in clarum mixtum albo caelestino colore perfecte mutari, quod perfectae lavationis est signum. Ganz daſſelbe Verfahren beſchreibt er in derſelben Schrift noch einmal in einem beſonderen Kapitel de mercurii lavacro. — Auch Raymund Lull hielt viel auf ganz reines Queckſilber; in ſeinen Experimentis ſchreibt er einmal vor, zu nehmen Mercurium Hispaniae qui cum sigillo Hispaniae in vesicis advehitur, qui non sit sophisticatus, ein andermal, Queckſilber zur Reinigung mit Eſſig und Salz zu waſchen und durch Leder zu drücken. — Arnoldus Villanovanus ſagt in ſeinem Rosario philosophorum über die Zuſammenſetzung des Queckſilbers: Argentum vivum in prima sua radice est compositum ex terra alba, nimium subtili, sulphurea, cum aqua clara fortiter admista, donec fiat substantia una, non quiescens in superficie plana. — Basilius Valentinus bediente ſich zu einigen ſeiner Arbeiten ſchon eines Queckſilbers, das aus Sublimat und Kalk dargeſtellt war; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments ſchreibt er vor: »Nimm Mercurium vivum, ſo auch ſo oft sublimirt worden, wie angezeigt« (kurz vorher nennt er nämlich: »Mercurium vivum, der ſiebenmal sublimirt und ſchneeweiß iſt«), »und durch lebendigen Kalk revificirt worden«. (Reines Queckſilber durch Reduction von Zinnober zu bereiten, war zu N. Lemery's Zeit gebräuchlich.)

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

Die Entſtehung des Queckſilbers dachte ſich Basilius ähnlich wie Geber; in dem zweiten Buche des letzten Teſtaments ſagt er: »das Queckſilbererz wird gewürcket in ſeinen eigenen Bergſteinen von ſeiner Natur der Salzerden, und behändiger flüchtigen Erden, einer feuchten ſchmierichten, ſchleimichten, wäſſerigen Olität, die vermenget wird mit der allerſubtilſten, oth ſchwefelichten, gekochten Erden, mit der allerſchwächeſten, gemachſamen

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur des Queckſilbers.

Verbindung, als eine ohnzeitige angenehme Frucht aller beſonderen Metallen«. Klarer, als über die Entſtehung des Queckſilbers ſpricht er ſich darüber aus, daß das darſtellbare Queckſilber zu den Metallen zu rechnen ſei (vergl. Theil III, Seite 100 und Theil IV, Seite 150). Daſſelbe behauptete auch Agricola in ſeiner Schrift de natura fossilium: Metalla specie distincta esse sex numero traduntur, aurum scilicet, argentum, aes, ferrum, plumbum album et nigrum; re autem vera sunt plura; nam etiam argentum vivum est metallum, ut hac de re a nobis dissentiant chymistae. Libavius hingegen zählte in dem II. Theil ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606) das Queckſilber unter die corpora, quae metallis sunt affinia, zu welchen er außerdem das Wißmuth, das Spießglanz, den Schwefel, den Arſenik, den Vitriol und den Zinnober rechnete; nach ihm iſt es ein liquor mineralis, ex aqua metallica viscida, terraque sulphurea exacte contemperatus, spirituosus, frigidus, humidus, albus in manifesto, calidus, siccus, citrinus, rubeus in oculto, familiarissimus metallis. Eine ähnliche Meinung hatte Becher, der in dem zweiten Supplement (1675) zu ſeiner Physica subterranea Definitionen, was Queckſilber ſei, zu beliebiger Auswahl aufſtellt: Argentum vivum est species liquida sulphuris seu arsenici incombustibilis; vel Mercurius est vapor mineralis, unctuosus, viscidus, crassus, in terrae poris congelatus in liquorem homogeneum. — — Concludo, argentum vivum constare ex terra et aqua, hujus mundi gravissima et crassissima, optime invicem mixta, et subacta; — — seu si mavis chymice, argentum vivum est sal acetosum naturae mineralis, sic definiente Basilio et Sendivogio; aut juxta meam mentem, argentum vivum constat ex terra tertii generis (vergl. Theil II, Seite 277 f.), nempe ex terra salis acidi; unde imbibit sal urinosum, omneque sulphur pestilens arripit, ut in lue venerea, peste, sublimatione cum sulphure, et sale, videmus, cum quibus quandam habet analogiam. Auch Kunkel ſchloß ſich der ſeit Geber herrſchenden Anſicht an, das Queckſilber entſtehe aus einer zähen, klebrigen Materie; Examen meum colligere aliter non possum, quam eum (mercurium) in aqua primum et sale constare, et in terra generari, quemadmodum in concha margarita, ex viscosa videlicet materia quadam, quae ab aqua primum confecta in fodinarum anfractibus concrescit, ex qua per internum calorem mucilago quaedam generatur, meint er in ſeiner Philosophia chymica (davon das deutſche Original 1677 erſchien). Boerhave ſagt in ſeinen

Elementis chemiae (1732), man kenne ſechs Metalle; das Queckſilber unterſcheide ſich von dieſen weſentlich durch ſeine Flüſſigkeit, und laſſe ſich mit ihnen nur in Beziehung auf ſein Vorkommen, ſeine Schwere und ſeine leichte Verbindbarkeit mit Metallen zuſammenſtellen; ohne das Queckſilber zu den eigentlichen Metallen zu zählen, handelt er es doch unter ihnen ab, zunächſt nach dem Silber. Daß Brandt es 1735 für ein Halbmetall erklärte, daß R. A. Vogel 1755 und Buffon noch 1785 ihm ſeiner hartnäckigen Flüſſigkeit wegen den Charakter eines Metalls abſprachen, wurde ſchon im III. Theil, Seite 95 f., angeführt. — Die letzten Anhänger Stahl's betrachteten das Queckſilber als aus einem erdartigen Beſtandtheil und Phlogiſton zuſammengeſetzt (ſo z. B. Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778, der es jedoch unentſchieden ließ, ob das Phlogiſton oder der von Becher [vergl. Theil III, Seite 101 u. 109] als Mercurialerde bezeichnete hypothetiſche Grundſtoff die Urſache der Flüchtigkeit und Flüſſigkeit des Queckſilbers ſei). Seit Lavoiſier gilt es für einen chemiſch einfachen Körper.

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

In dem III. Theile, Seite 100 ff. wurde bereits Mehreres über die angebliche Darſtellung von Queckſilber aus anderen Metallen mitgetheilt; ich will hier noch einige Angaben über die künſtliche Bereitung von Queckſilber nachtragen. Schon Baſilius Valentinus giebt in ſeinem Triumphwagen des Antimonii ein Recept dafür. Sublimirtes Harnſalz, Salmiak, Weinſtein und Eſſig ſollen in einem verſchloſſenen Gefäße einen Monat lang digerirt, der Eſſig dann abdeſtillirt und aus dem Rückſtande, nachdem er mit Terra Venetiana gemiſcht worden, bei ſtarkem Feuer ein Spiritus deſtillirt werden; dieſer Spiritus ſoll auf reguliniſches Spießglanz gegoſſen und die Miſchung zwei Monate lang putrificirt werden; dann ſoll der Spiritus abdeſtillirt und der Rückſtand mit Stahlfeile deſtillirt werden, ſo gehe ein wahrer lebendiger Mercurius über. Später mehrte ſich die Zahl ſolcher Vorſchriften ſehr. Viele davon beruhten auf grober Unwiſſenheit; ſo ſchrieb 1682 J. C. Hanemann in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher über das Queckſilber aus dem Blutſteine, zu deſſen Ausziehung unter anderen Zinnober gebraucht wurde. Juncker ſtellte 1730 in ſeinem Conspectus chemiae viele Angaben zuſammen, nach welchen man Queckſilber aus Metallen erhalten ſollte; nach ihm hat jedoch dieſes künſtliche Queckſilber etwas andere Eigenſchaften als das gemeine, es ſoll ſpecifiſch ſchwerer ſein und ſich mit den Metallen inniger amalgamiren. Er behauptete, jedes Metall gebe

Angebliche künſtliche Darſtellung des Queckſilbers.

Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

Quecksilber, wenn man es fein zertheilt mit Salmiak sublimire, den Sublimat mit dem Rückstande mische und abermals sublimire, den neuen Sublimat und den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße mit Essig, Weinsteinsalz und dem flüchtigen Stoff, der bei der Erhitzung von Weinstein übergehe, digerire, dann destillire, und das Destillat mit Salzsäure niederschlage; der Präcipitat könne mit Weinsteinsalz zu laufendem Quecksilber reducirt werden. Solcher Vorschriften finden sich am angezeigten Orte noch viele. Boerhave widerlegte mehrere solcher Angaben (vergl. Theil I, Seite 200), aber noch nach ihm wurden ähnliche Behauptungen vielfach aufgestellt. So theilte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chymie (1778) mehrere solcher Vorschriften mit, ohne jedoch den Erfolg zu verbürgen, die er aus Wallerius' (1759 bis 1768 erschienener) Chemia physica und aus des (1685 zu Minden gebornen, 1747 gestorbenen) Jenaer Professors Teichmeyer Institutionibus Chemiae (welche zuerst 1729, dann wieder 1752 publicirt wurden) entlehnte. Mehrere davon — wo Quecksilberpräparate mit in Arbeit genommen wurden, durch den chemischen Proceß aber mehr Quecksilber erlangt werden sollte, als in jenen Präparaten enthalten sei — gründeten sich auf die damalige unvollkommene Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung oder auf die Bildung eines Quecksilberamalgams. Anderen Behauptungen mußten die gröbsten Täuschungen zu Grunde liegen; so wurde angegeben, Quecksilber bilde sich, wenn man Eisenfeile ein Jahr hindurch der Luft aussetze, dann fein reibe, von Staub und Unreinigkeiten reinige und wieder ein Jahr hindurch an die Luft setze, und dann destillire; oder wenn man verkalktes Kupfer mit Salmiak gemischt der Luft aussetze und dann mit Seife destillire; oder wenn man Hornblei oder Hornsilber mit Salzsäure mische und einige Wochen digeriren lasse, die Mischung dann mit flüchtigem Laugensalz sättige, wieder einige Wochen digeriren lasse und dann mit schwarzem Fluß und Seife destillire. — Hierher gehören auch die Beobachtungen, die auf einen Quecksilbergehalt des Kochsalzes oder des Vitriolöls oder damit bereiteter Salzsäure schließen lassen, und welche manchmal künstliche Erzeugung von Quecksilber annehmen ließen. Boyle gab bereits an, in einer Mischung von Blei und Salzsäure, die einige Zeit in seinem Laboratorium gestanden hatte, etwas Quecksilber gefunden zu haben; Kunkel in seinem Laboratorio chymico berichtet, daß er aus Silber und Schwefelsäure Quecksilber gewonnen habe, was aber nicht eintraf, als er sechsmal rectificirte Säure anwandte, seiner Meinung nach, weil das rectificirte

Vitriolöl den Mercur der Metalle feuerbeſtändiger mache, als das nicht rectificirte. Becher ſagt in ſeiner Physica subterranea, er habe Queckſilber aus Kochſalz und Thon erhalten; ebenſo erwähnt Senac in ſeinem Nouveau Cours de Chymie (1723) des Queckſilbers im Kochſalz. Später gab H. M. Rouelle (1777) an, das franzöſiſche Meerſalz enthalte Queckſilber; Prouſt fand 1799 dieſes Metall in verſchiedenen Sorten Salzſäure, und Wurzer gab 1823 an, Queckſilberſublimat bei der Bereitung von Salzſäure aus Kochſalz und Schwefelſäure erhalten zu haben.

Angebliche Fixirung des Queckſilbers.

In dem I. Theile, Seite 199, und in dem II., Seite 227 f., habe ich mitgetheilt, daß früher viele vergebliche Verſuche angeſtellt wurden, das Queckſilber in einen feſten Körper zu verwandeln. Einzelne Vorſchriften erhielten ſich indeß ſehr lange; wie es Juncker in ſeinem Conspectus chemiae 1730 behauptet hatte, ſagte noch Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778: wenn man Queckſilber den Dämpfen von geſchmolzenem Blei ausſetze, oder wenn man es in ſiedendes Leinöl werfe, werde es ſo feſt, daß man daraus kleine Gegenſtände, wie Ringe u. a., verfertigen könne. —

Gefrieren deſſelben.

Daß das Queckſilber durch Kälte feſt wird, beobachtete zuerſt Braune zu Petersburg in dem Winter 1759 auf 1760; bei ſeinen Verſuchen wurde die nöthige Kälte durch Vermiſchen von Schnee mit Scheidewaſſer hervorgebracht. Dieſe Beobachtung wurde bald beſtätigt; den Gefrierpunkt des Queckſilbers, welcher zuerſt ſehr unrichtig (viel zu niedrig) angegeben wurde, beſtimmte Cavendiſh 1783 genauer nach Verſuchen, welche Hutchins nach ſeiner Anleitung zu Fort Albany an der Hudſonsbai angeſtellt hatte.

Von dem Queckſilber wurden in verhältnißmäßig früher Zeit viele Verbindungen bekannt; die Urſache war, daß während zweier Zeitalter der Chemie dieſes Metall einen Anhaltspunkt für die herrſchenden Beſtrebungen abgab. Die Alchemiſten beſchäftigten ſich vorzugsweiſe damit, weil ſie dieſen Körper, oder einen ihm ähnlichen und auch ebenſo bezeichneten, für einen Beſtandtheil der Metalle hielten, und glaubten, daß auf der Abänderung des Gehaltes eines Metalls an dieſem Beſtandtheil die Metallverwandlung, das Ziel ihrer Bemühungen, beruhe. Als die Chemie aus den Händen der Alchemiſten in die der mediciniſchen Chemiker überging, und die Aufſuchung kräftig wirkender chemiſcher Heilmittel ein Hauptpunkt chemiſcher Arbeiten wurde, gewann die Unterſuchung der Queckſilberverbindungen neue Wichtigkeit. Viele Präparate dieſes Metalls wurden bekannt, nachdem das Vorurtheil überwunden war, welches während vieler Jahrhunderte die innere

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

Anwendung der Queckſilbermittel verhindert hatte. Schon Dioskorides ſpricht zwar, wie oben angegegeben wurde, von dem Queckſilber in ſeiner Schrift περὶ ὕλης ἰατρικῆς (de medicinali materia), aber ohne anzugeben, gegen was man es als Arzneimittel gebrauche; von dem Zinnober ſagt er, in den Bergwerken, wo derſelbe gefunden werde, ſtoße er einen ſchädlichen Dunſt aus. Zu Plinius' Zeit ſcheint die Anwendung von Queckſilberpräparaten in der Heilkunſt verſucht geweſen zu ſein; dieſer meint, da man einig darüber ſei, daß das hydrargyrum giftig wirke, ſo halte er auch jeden Gebrauch des Zinnobers (woraus das hydrargyrum gewonnen wurde) in der Medicin für verwegen, ausgenommen allenfalls die äußerliche Anwendung. Lange wurden auch ſolche Mittel, wenn überhaupt, nur äußerlich und von Wenigen verſucht, da allgemein, und namentlich auf Galen's Autorität hin, jedes Queckſilberpräparat unbedingt als Gift betrachtet wurde. Bis zu dem 15. Jahrhundert erwähnen nur Wenige der äußerlichen Anwendung des Queckſilbers. So Rhazes im Anfange des 10. Jahrhunderts einer Queckſilberſalbe; ebenſo Gilbert aus England, welcher in der zweiten Hälfte des 13 Jahrhunderts ein compendium medicinae ſchrieb, und darin Queckſilberſalben mit Zuſatz von geſtoßenem Senf bereiten lehrte; Arnoldus Villanovanus, gegen das Ende deſſelben Jahrhunderts, ſprach in ſeinem Breviario von einer aus Queckſilber durch Reiben mit Speichel bereiteten Salbe, welche die Krätze und den Ausſatz heilen ſollte, und er kannte den Speichelfluß, der auf den länger fortgeſetzten Gebrauch derſelben folgt. Innerliche Anwendung von Queckſilberpräparaten machte Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er meldet in ſeiner Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen, aus dem Queckſilber werden Wunderarzneien bereitet, und in ihm ſei das höchſte Arcanum menſchlicher Geſundheit verborgen; doch ſei der Mercurius zu dieſem Zwecke beſonders zu präpariren; der flüchtige diene nur äußerlich, der fixe aber innerlich. Auf eine nähere Beſchreibung der gemeinten Präparate geht er hier nicht ein; undeutlich iſt auch die Vorſchrift zur Erlangung eines spiritus mercurii, welche er in dem Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen giebt, wo er den danach zu erhaltenden Körper als ein Hauptmittel gegen die verſchiedenartigſten Krankheiten rühmt. In der Auffaſſung der Mittel, welche Baſilius als mercurialiſche bezeichnet, muß man indeß vorſichtig ſein, da ſie oft nichts Mercurialiſches an ſich hatten, als den Namen; mit Beſtimmtheit laſſen ſich indeß nach der gegebenen Beſchreibung der Aetzſublimat, das ſalpeter-

ſaure Queckſilber u. a. erkennen. Obgleich Baſilius ſchon auf diejenige Wirkſamkeit der Queckſilbermittel aufmerkſam machte, welche ſpäter auch die abgeſagteſten Feinde der chemiſchen Heilmittel zu Gunſten der Mercurialarzneien eine Ausnahme machen ließ, — die Wirkſamkeit gegen die Syphilis — blieb doch ſein Vorgang, dieſe Mittel auch innerlich zu geben, in der nächſten Zeit ohne Nachfolger, da noch immer von den Arabiſten ſowohl als von den Galeniſten jede arzneiliche Verordnung des Queckſilbers verdammt wurde. Lauten Widerſpruch erfuhren an dem Ende des 15. *) und in den erſten Decennien des 16. Jahrhunderts die wenigen Aerzte, welche gegen die genannte Krankheit mit Fett bereitete Queckſilberſalbe anzuwenden ſich erkühnten; den innerlichen Gebrauch dieſes Metalls wagte damals nur der algieriſche Seeräuber Barbaroſſa, welcher von einem jüdiſchen Arzte die Vorſchrift zu den lange noch nach ihm benannten (fein zertheiltes metalliſches Queckſilber enthaltenden) Pillen erhalten hatte. Bald aber wurde dieſe Anwendung der Mercurialpräparate verbreiteter durch Paracelſus, welcher mineraliſchen Turpeth, Aetzſublimat und andere ſolche Verbindungen als innerliche Mittel verordnete und anpries. So ſehr auch die von ihm angegriffene, den hergebrachten Lehrmeinungen treu anhängende Partei zuerſt auch gegen ſolche Kühnheit eiferte, nahmen doch bald Viele, ſelbſt von dieſer Partei, die Anwendung der Queckſilberarzneien in Schutz; in Bezug auf dieſe Heilmittel trat zuerſt eine Annäherung zwiſchen den Anſichten der Anhänger und der Gegner Paracelſus' ein. Die Folge war, daß eine große Menge von Aerzten ſich beſtrebte, aus dem Queckſilber neue wirkſame Arzneien zu bereiten, ſo daß unter allen Metallen es wohl, neben dem Antimon, das Queckſilber iſt, welches von dem pharmaceutiſchen Standpunkte aus früher am meiſten bearbeitet wurde. Auch die chemiſche Erkenntniß des Queckſilbers zog von dieſen Beſtrebungen reichen Gewinn; aus der Unzahl von Verbindungen, in welche man dieſes Metall zu bringen ſuchte, können indeß nur die in chemiſcher Beziehung vorzugsweiſe wichtigen hier Beſprechung finden. Schon vor der Zeit, wo die pharmaceutiſche Chemie die Kenntniß der chemiſchen Verhältniſſe des Queckſilbers erweiterte, waren

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

*) Ein italieniſcher Arzt, Jacobus Berengarius Carpenſis (ſpäter Profeſſor der Medicin zu Padua), der ſich bei dem Heere Carl's VIII. von Frankreich befand, als dieſes Neapel belagerte (1495), ſoll damals, und nach der Meinung Einiger zuerſt, das Queckſilber gegen die Syphilis äußerlich gebraucht haben.

übrigens von den Alchemiſten mehrere wichtige Verbindungen dieſes Metalls entdeckt worden.

Queckſilberoxyd. Das Queckſilberoxyd findet ſich zuerſt bei Geber erwähnt, und zwar das durch längeres Erhitzen des Metalls entſtehende. Die Bildung dieſes Körpers betrachtete er, wie ſchon im III. Theile (Seite 104) angegeben wurde, als auf dem Austreiben eines feuchten Beſtandtheils aus dem Queckſilber beruhend; ſchwaches Feuer vermöge dieſen Beſtandtheil nicht zu verjagen, und kurze Zeit dauerndes ſtarkes auch nicht, weil die Miſchung des Queckſilbers zu gleichförmig ſei. Zu den am eben angeführten Orte mitgetheilten Ausſprüchen Geber's will ich hier noch folgende nachtragen, die gleichfalls ſeiner Summa perfectionis magisterii entnommen ſind: Ingenium coagulationis argenti vivi cogitaverunt quidam fore per conservationem illius in igne temperato, qui cum illud putassent coagulasse, post remotionem ejus ab igne invenerunt illud fluere sicut prius: per hoc ergo in stuporem adducti sunt et in admirationem vehementem, arguentes, ad hoc perveniri non posse. Alii vero necessario ex principiis naturalibus supponentes humidum quodlibet ab ignis calore in siccitatem converti, conati sunt perseverantiae instantia continuare illius conservationem in igne, et per hanc continuationem ad hoc pervenerunt, ut ex eis aliqui in album, aliqui vero in rubeum converterint lapidem (feſten Körper überhaupt), aliqui vero in citrinum. — — Asperitas ignis aqueitatem mercurii de facili removet, et hoc fit per vas, cujus figura sit multae longitudinis, in quo inveniens refrigerium locum adhaerentiae inveniat et quietis in ejus spondilibus, per suam longitudinem et non fugae viam, quousque iterata vice ad illius fundum praecipitetur, multa caliditate ignitionis, cum reiteratione multa, quousque fiat fixum. Geber warnt auch vor zu ſtarkem Feuer; die Eigenſchaften des entſtehenden Körpers beſchreibt er weiter nicht genauer.

Geber ſagt noch, man mache den Mercur feſt per ablationem totius humidi innati (auf die vorbeſchriebene Weiſe) oder per inspissationem ipsius humidi. Ob dieſer letztere Ausſpruch auf Bildung von Queckſilberkalk auf naſſem Wege geht, will ich nicht entſcheiden. — Dieſes Präparat ſtellte durch Erhitzen von ſalpeterſaurem Queckſilber ſchon Raymund Lull dar. Er lehrt Scheidewaſſer durch Deſtillation von Vitriol, Salpeter und Zinnober machen, wie dies im III. Theile, Seite 227, angegeben wurde,

und giebt in ſeinen Experimentis die Vorſchrift: In hac aqua (forti) dissolve Mercurium, et pone tantum aquae, ut omnino dissolvatur totum; postea per cineres (im Aſchenbad) separabis aquam. Ultimo ignem augebis, donec rubicundus permaneat Mercurius praecipitatus. Queckſilberoxyd.

Beide Bereitungsweiſen, durch bloßes Feuer und durch Calciniren des ſalpeterſauren Queckſilbers, ſind allen ſpäteren Chemikern bekannt. Das Präparat wurde meiſt als Mercurius oder hydrargyrus praecipitatus ruber bezeichnet. Libavius ſagt ſchon in ſeiner Alchymia (1595), dieſer Körper ſei facili opera ad vivum revocabilis. Beſtimmter gab Boyle in ſeiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675) an, bei etwas zu ſtarker Hitze werde der Queckſilberkalk wieder zu metalliſchem Queckſilber. Daß er bereits behauptete, der erſtere Körper bilde ſich, indem das metalliſche Queckſilber etwas aufnehme, was er mit feuriger oder ſalziger Materie verglich, wurde ſchon im III. Theile, Seite 122 f., angeführt. (So behauptete auch L. Lemery in den Pariſer Memoiren für 1712, die rothe Farbe des im Feuer verkalkten Queckſilbers beweiſe, daß Feuertheilchen darin enthalten ſeien.) Wie aber vor Boyle die Anſicht geherrſcht hatte, das Queckſilber gehe durch Verluſt ſeines feuchten Beſtandtheils in rothen Präcipitat über, ſo glaubte man nachher, dieſer Körper entſtehe, indem das metalliſche Queckſilber ſein Phlogiſton verliere. Wie wichtig Bayen's Entdeckung (1774), daß dieſer Präcipitat ſich in verſchloſſenen Gefäßen durch bloße Temperaturerhöhung unter Gasentwicklung reduciren laſſe, und Lavoiſier's damit zuſammenhängende Arbeiten für die Theorie der Chemie geworden ſind, wurde in dem III. Theile, Seite 145 ff., betrachtet. — Erwähnt mag hier noch werden, daß zwiſchen Baumé und Cadet 1774 eine Discuſſion ſtatthatte, indem der erſtere behauptete, rother Queckſilberkalk könne ohne Reductionsmittel nicht metalliſirt werden, ſondern ſublimire unverändert, während Cadet vertheidigte, er werde ſchon durch ſtarke Hitze zu Metall; durch Commiſſäre der Pariſer Akademie wurde der Streit, zu Gunſten Cadet's, entſchieden.

Die Erkenntniß einer niedrigeren Oxydationsſtufe des Queckſilbers, als der rothe Präcipitat iſt, wurde durch die Beobachtungen über die Verſchiedenheit der kalt oder warm bereiteten Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure vorbereitet. N. Lemery bemerkte ſchon in ſeinem Cours de chymie (1675), wenn man weißen Präcipitat aus Queckſilberlöſung mit Kochſalzwaſſer machen wolle, ſolle man Queckſilber in Salpeterſäure auflöſen, sans Queckſilberoxydul.

Quecksilberoxydul. meitre le vaisseau sur le feu; als Grund giebt er nur an, der Niederschlag werde sonst nicht so weiß. Bestimmt machte auf die Verschiedenheit der kalt oder heiß bereiteten Queckſilberlösung zuerst Bergman aufmerksam, in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's (1775); er zeigte, daß beide Auflösungen mit Reagentien behandelt verschiedene Niederschläge geben. Damals bereits nahm man an, die Auflösung des Queckſilbers in kalter Salpetersäure erfolge unter geringerem, die in heißer unter größerem Verluste an Phlogiston. Diese Auffassung, daß in der ersteren Auflösung das Queckſilber in einem dem metallischen näher stehenden Zustande, als in der letzteren, enthalten sei, wurde später richtiger so ausgedrückt, in der ersteren sei das Queckſilber schwächer, in der letzteren stärker oxydirt enthalten.

Schwefelqueckſilber. Der Zinnober war den Alten bekannt. Theophrast (um 300 vor Chr.) sagt in seiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien), es gebe natürlichen und künstlichen Zinnober (*κινναβαρι*); der natürliche komme in Spanien vor, er sei hart und wie ein Stein; auch finde er sich in Kolchis. Der künstliche komme von einem einzigen Orte in Ephesus; er sei ein feiner glänzender rother Sand, welcher geschlämmt werde. Ein gewisser Kallias aus Athen habe, etwa neunzig Jahre vor Theophrast's Zeit, in dem glänzenden Sande Gold vermuthet, und deshalb ihn geschlämmt, statt des Goldes aber die schöne Farbe erhalten. Daß später der Zinnober mit der Mennige vielfach verwechselt wurde, habe ich bereits (Seite 132 f. dieses Theils) erwähnt. Dioskorides nennt den eigentlichen Zinnober manchmal *κινναβαρι* (so in der oben, Seite 173, mitgetheilten Vorschrift zur Bereitung des Queckſilbers); wo er aber speciell über *κινναβαρι* handelt, braucht er diese Bezeichnung für Drachenblut, und sagt, daß Viele irrthümlich glauben, *κινναβαρι* und *ἄμμιον* seien dasselbe. Das letztere werde in Spanien bereitet, aus einem Mineral, welches dem silberhaltigen Sande beigemengt sei; bei der Behandlung in einem Ofen nehme es die blühendste und feurigste Farbe an. In den Bergwerken stoße es einen schädlichen Dunst aus, und deshalb umhüllen die Bergleute das Gesicht mit Blase, damit sie zwar sehen können, aber nicht die verderbliche Luft einathmen. Diese Angaben scheinen auf Zinnober und eine Sublimation desselben zu gehen, doch ließe sich vielleicht, was Dioskorides zuerst angiebt, auch auf eine Darstellung von Mennige beziehen. Plinius bezeichnet den

Zinnober als minium; cinnabaris bedeutet auch bei ihm Drachenblut. — Der Zinnober wurde von den Alten hauptſächlich als Malerfarbe benutzt; H. Davy fand ihn in dem Anſtrich der Zimmer eines antiken Gebäudes. Schwefelqueckſilber.

Wenden wir uns jetzt zu den erſten Beobachtungen über die künſtliche Bildung des Zinnobers, nicht in dem Sinn, wie Theophraſt von künſtlichem, d. h. gereinigtem, Zinnober ſpricht, ſondern über die Darſtellung dieſes Körpers aus ſeinen Beſtandtheilen. Schon bei den Alexandrinern finden ſich hierher gehörige Angaben; die *φυσικὰ καὶ μυστικά* des angeblichen Demokrit (welche vor 400 nach Chr. geſchrieben ſind) ſchreiben neben einer Menge anderer Subſtanzen auch Schwefel vor, um Queckſilber zu fixiren oder feſt zu machen. Beſtimmter giebt Geber im 8. Jahrhundert in ſeiner Summa perfectionis magisterii an: Sulfur Mercurio associatum et assatum per sublimationem fit usifur (ſo hieß der Zinnober oft; uzifur, dicitur cinnabaris, erklärt das 1657 erſchienene Lexicon chimicum des Engländers Johnſon). Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis: argentum vivum cum sulfure sublimatum convertitur in pulverem rubeum splendentem. Allen Späteren iſt dieſe Bereitungsweiſe bekannt; zu Agricola's Zeiten wurde ſchon der Zinnober zu Venedig im Großen künſtlich dargeſtellt.

Als Beſtandtheile des Zinnobers ſcheint Geber nach der oben angeführten Stelle Queckſilber und Schwefel betrachtet zu haben, und dieſe Anſicht blieb lange die unbeſtrittene. So meint Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Cinnabaris est magisterium compositum ex hydrargyro et sulphure una commistis, et sublimatione in massam sanguineam unitis; ebenſo urtheilt er von der Zerlegung deſſelben durch Erhitzen mit kohlenſaurem Kali: Cinnabarin alii cum tartaro calcinato miscent sublimantque, unde segregatur in sua principia, seu membra, ex quibus fuit constituta, und in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606) definirt er: Cinnabaris est corpus minerale, constans potissimum sulphure et argento vivo mutuo comprehensis. Auch Kunkel glaubte in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), der Zinnober enthalte Schwefel; Stahl, in dem Specimine Becherianо (1702) und in den »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) hielt es für erwieſen, daß des Zinnobers alleinige Beſtandtheile Queckſilber und Schwefel ſeien; ebenſo Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) und viele Andere. Der däniſche Leibarzt Joh. Sam. Carl zeigte 1708

Schwefelqueckſilber.

in den Schriften der deutſchen Naturforſcher, daß der natürliche, der künſtliche und der (bei Deſtillation von Sublimat mit Schwefelantimon ſich bildende) Spießglanzzinnober, welche man bis dahin, namentlich in mediciniſcher Wirkung, für verſchieden gehalten hatte, derſelbe Körper ſind, und beſtimmte die Zuſammenſetzung zu 6 Theilen Queckſilber auf 1 (richtiger iſt auf 0,96) Theil Schwefel. — Becher meinte dagegen in ſeiner Physica subterranea (1669), der Zinnober enthalte Queckſilber und den erdartigen Beſtandtheil des Schwefels; cinabrium argentum vivum est, intermixta communis sulphuris terra. N. Lemery wiederum behauptete in ſeinem Cours de chymie (1675), in dem Zinnober ſei die Säure des Schwefels an Queckſilber gebunden, und darauf beruhe es, daß der erſtere Körper feſt ſei; la partie la plus acide du soulfre penetre le mercure, et lie tellement ses parties, qu'elle arreste l'agitation, en laquelle elles estoient; er erklärte die Zerſetzung des Zinnobers bei dem Erhitzen mit Kalk aus der Anziehung des Kalkes zu der Schwefelſäure im Zinnober. Eine der ſeinigen ähnliche Anſicht wurde ſpäter dadurch hervorgerufen, daß man den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber als auf verſchiedener chemiſcher Conſtitution beruhend anſehen wollte; die Schwierigkeit, die Verſchiedenheit dieſer Körper zu erklären, wurde noch vergrößert durch die Erkenntniß der Bildung des Zinnobers auf naſſem Wege.

Das ſchwarze Schwefelqueckſilber lehrte zuerſt Turquet de Mayerne, im Anfange des 17. Jahrhunderts, durch Zuſammenreiben von warmem Queckſilber mit geſchmolzenem Schwefel darſtellen; es durch Zuſammenreiben von Queckſilber mit feſtem Schwefel zu bereiten, ſchrieb zuerſt der Engländer Walther Harris in ſeiner Schrift de morbis acutis infantum (1689) vor. Das Präparat wurde als Aethiops mineralis oder mercurialis, mineraliſcher oder Queckſilbermohr, benannt, und je nach der Bereitung als Aethiops Turqueti oder Harrisii, oder als Aethiops empyros oder apyros (mit oder ohne Feuer, d. i. Schmelzung des Schwefels, dargeſtellter). Das auf naſſem Wege (aus Queckſilber oder Queckſilberkalk mit Kalkſchwefelleber) gebildete ſchwarze Schwefelqueckſilber kannte der Erfurter Profeſſor Ludolf, der deſſelben in ſeiner »vollſtändigen und gründlichen Einleitung in die Chymie« (1752) erwähnt. Das durch Fällen geſättigter Queckſilberſolution mit einer Löſung von Schwefel in Aetzlauge dargeſtellte empfahl J. C. Jacobi 1757 in den Schriften der deutſchen Naturforſcher als Arzneimittel, unter der Bezeichnung pulvis hypnoticus;

meiſtens wurde es als pulvis hypnoticus oder narcoticus Krielii benannt, nach einem Holländer Kriel, der es 1770 in den Schriften der Haarlemer Societät beſonders anpries. Schwefelqueckſilber.

Wie ſich Zinnober auf naſſem Wege bilden kann, beſchrieb zuerſt Gottfried Schulz 1687 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher (ein halbes Quentchen Queckſilber ſollte mit einem Loth von Boyle's flüchtiger Schwefeltinctur [vergl. Theil III, Seite 251] gemiſcht und lange geſchüttelt werden). Derſelben Bildungsweiſe des Zinnobers erwähnt Fr. Hoffmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum (1722), und Wiegleb machte in ſeinen »kleinen chemiſchen Abhandlungen« (1767) wieder darauf aufmerkſam. Baumé zeigte in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), daß flüchtige Schwefelleber nicht nur das metalliſche Queckſilber zu Zinnober macht, ſondern auch den ſchwarzen Niederſchlag, den ſie mit Queckſilberlöſungen oder Queckſilberſalzen hervorbringt, und daß die Löſung von Kaliſchwefelleber langſamer als flüchtige Schwefelleber wirkt. Sennebier behauptete in ſeinen Essais analytiques sur l'air inflammable (1784), der Niederſchlag aus Sublimat oder einem andern Queckſilberſalz mit Schwefelwaſſerſtoff verändere ſich bei lange fortdauernder Einwirkung dieſes Gaſes in Zinnober. Endlich entdeckte Kirchhoff in Petersburg 1797 die nach ihm benannte Methode, den Zinnober auf naſſem Wege darzuſtellen.

Zu Stahl's Zeit ſcheint bereits bekannt geweſen zu ſein, daß der Zinnober durch Erhitzung ſchwarz gemacht werden kann; ſo nur läßt es ſich erklären, wie er ſich in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) darüber wundern kann, daß Einige warnen, »man ſolle den Zinnober durch allzuſtarkes Feuer nicht verbrennen, als wovon er ſchwarz werde; da nicht allein das Gegentheil zu ſeiner ſchönſten Röthe gereichet, ſondern ſeine Schwärze von nichts anders, als dem noch zuviel dabei ſteckenden Schwefel herkommet«. Stahl nahm alſo an, in dem ſchwarzen Schwefelqueckſilber ſei mehr Schwefel enthalten, als in dem rothen. Später glaubte man, das erſtere ſei eine loſere, das zweite eine innigere Verbindung derſelben Beſtandtheile; ſo Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie (1778), und noch Fourcroy in der fünften Auflage ſeiner Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1793). In ſeinem Systême des connaissances chimiques (1801) dagegen erklärte Fourcroy den Zinnober für geſchwefeltes Queckſilberoxyd und den Queckſilbermohr für ein

Schwefelqueck-silber.

weniger oxydirtes geschwefeltes Queckſilber; Vauquelin und mehrere andere Chemiker traten dieſer Anſicht bei, und zwar behauptete der erſtere, in einer Abhandlung über die Schwefelmetalle 1801, Schwefel verbinde ſich mit Queckſilber nicht innig, der Queckſilbermohr ſei eher ein Gemiſche als eine wahre Verbindung, ſei aber das Queckſilber oxydirt, ſo verbinde ſich der Schwefel ſehr innig damit, und der Zinnober verdanke die rothe Farbe ſeinem Sauerſtoffgehalt. Berthollet war in ſeiner Abhandlung über den Schwefelwaſſerſtoff 1796 der Anſicht, in dem ſchwarzen Schwefelqueckſilber ſei Schwefelwaſſerſtoff enthalten, es ſei sulfure hydrogèné de mercure, während der Zinnober sulfure de mercure ohne andere Beimiſchung ſei. Bucholz hielt 1801 den Zinnober für ſchwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelqueckſilber, und den Queckſilbermohr für bloßes Schwefelqueckſilber, in welcher Meinung ihm Trommsdorff beitrat, der früher (1796) geglaubt hatte, Zinnober ſei Schwefelqueckſilber und Queckſilbermohr geſchwefeltes Queckſilberoxyd. Prouſt vertheidigte 1801, daß der Zinnober nur aus Queckſilber und Schwefel beſtehe, und 1803 publicirte auch Bucholz eine Reihe von Verſuchen, um zu zeigen, daß der Zinnober ſauerſtofffrei ſei; 1809 behauptete er, der durch directe Vereinigung von Schwefel und Queckſilber kalt bereitete Queckſilbermohr ſei ein Gemenge von Schwefel und Queckſilberoxydul, der heiß bereitete eine Verbindung aus denſelben Körpern, worin nur vielleicht das oxydirte Queckſilber ärmer an Sauerſtoff ſei, und der aus Queckſilberlöſung mit Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelalkalien entſtehende Präcipitat ſei waſſerſtoffhaltiges Schwefelqueckſilber oder hydrothionſaures Queckſilber. Seguin bewies nochmals 1814, daß im Zinnober kein Sauerſtoff iſt; den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber erläuterten erſt die der neueren Zeit angehörigen Unterſuchungen von Fuchs über den Amorphismus.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Schwefelſaures Queckſilber (Oxyd oder Oxydul? es ſind keine Verhältniſſe angegeben) bereitete ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert; ſein Liber lucis enthält die Stelle: Cum spiritu vitrioli Romani fit magnum adminiculum, ad congelandum Mercurium in substantia, et facit ipsum album sicut nivem. — Das baſiſche ſchwefelſaure Queckſilberoxyd kannte ſchon Baſilius Valentinus, der in dem vierten Buche ſeines letzten Teſtaments, worin er die »Handgriffe« lehrt, vorſchreibt, Queckſilber in Schwefelſäure, die mit etwas Salpeterſäure verſetzt

ſei, aufzulöſen, die Solution zur Trockne zu bringen, und den Rückſtand mit deſtillirtem Waſſer wohl auszuſüßen. In der Paracelſiſchen Schule wurde dies Salz meiſt mineraliſcher Turbith oder Turpeth genannt, aber dieſe Bezeichnung geht nicht immer auf das erwähnte Salz; ſo giebt Mynſicht in ſeinem Armamentario medico-chymico (1631) dieſe Benennung dem Niederſchlag aus Sublimatlöſung mit Weinſteinſalz, wenn er ausgeſüßt und mit Honigwaſſer digerirt, und Weingeiſt darüber abgebrannt worden iſt; Andere bezeichneten ſo das Queckſilberoxyd, welches durch Erhitzen des ſalpeterſauren Salzes dargeſtellt iſt. Libavius braucht in ſeiner Alchymia (1595) das Wort Turpeth als Gattungsnamen für ſehr verſchiedene Arten von Körpern; er definirt: Turpethum est coagulum specificum fixum, und nennt als dahin gehörig mehrere Subſtanzen, welche nicht durch eigentlich fällende Reagentien (wie Alkalien), ſondern durch Verjagen des Löſungsmittels und nachheriges Waſchen dargeſtellt ſind. Ueber die eigentliche Bedeutung des Wortes Turpeth theilt Libavius mit: Vox Turpethi ex Arabum sermone, quo seu corticem herbae ferulaceae seu radicem signat, in chymiam irrepsit, propter conformem fortassis effectum, qui deprehensus est in mercurio certis modis in arcanum redacto. Itaque etiam ne quis vegetale turbith intelligeret, adjecerunt minerale.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Das Queckſilberchlorid ſtellte Geber bereits dar. In ſeiner Schrift de inventione veritatis giebt er dafür folgende Anweiſung: Argentum vivum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras duas, aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram semis, et salis petrae quartam partem, et incorporatum sublima, et collige album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis sponditia inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in prima sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod tibi accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fecibus noveris iterum sublimare, et serva. Eine ähnliche Vorſchrift gab Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis, doch ließ er den Alaun und den Salpeter weg. Zu Baſilius Valentinus' Zeiten war der Sublimat ſchon Handelswaare; dieſer Scheidekünſtler hielt indeß bereits die Salzſäure für einen Beſtandtheil dieſes Körpers, und er wußte, daß aus der Löſung deſſelben durch Eiſen metalliſches Queckſilber

Queckſilberchlorid.

Queckſilberchlorid. ausgeſchieden wird. In der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« ſagt er: Recipe Mercurii sublimati, wie man ihn bei den Krämern zu kauffen pfleget, und vom Vitriol und Saltz ſublimirt worden; denn der ☿« (Merkur) »führet die quintam essentiam spiritus salis in der sublimation mit auf. — — Den Mercurium sublimatum reibe gar klein, leg ihn auf ein Eiſenblech ganz dünn auseinander gebreitet in Keller, laß es etliche Tag und Nacht ſtehen, ſo fleußt ein Waſſer davon, auch revificirt ſich der ☿.« Heiß bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung zur Trockne abzudampfen, und das zurückbleibende Salz mit calcinirtem Vitriol und Kochſalz zu ſublimiren, ſchrieb N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) vor. — Die Bereitungsweiſe aus ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kochſalz lehrte zuerſt Kunkel in ſeinem Laboratorio chymico (welches 1716 publicirt wurde); er ſagt: »der beſte Mercurius sublimatus, ſo in der Chymie zu gebrauchen und mir gefallen, iſt dieſer, wann ich ein recht hoch von aller Phlegma geſchiedenes Oleum Vitrioli nehme, mit dem Mercurio vivo ana, oder ſo es nicht wohl rectificiret, ein Theil Mercurii und anderthalb Theil des Olei, und ziehe ſolch oleum davon, bis der Mercurius aller coaguliret iſt. Dieſen weißen Praecipitat mit Sale communi ana sublimiret, giebt einen ſchönen corrosiviſchen Sublimat.« Dieſelbe Methode beſchrieb der Franzoſe Boulduc in den Pariſer Memoiren für 1730 als neu. — Sublimat auf naſſem Wege lehrte Monnet in den Schriften der Stockholmer Akademie 1771 darſtellen; aus einer Miſchung von Queckſilberſolution und Kochſalz ſchieße Sublimat an, ebenſo bei dem Erkalten einer Miſchung der heißen Löſung des Queckſilbers in Salpeterſäure mit Salzſäure.

Basilius Valentinus hatte ſchon die Salzſäure als einen Beſtandtheil des Aetzſublimats betrachtet; nach ihm glaubten viele Chemiker, wegen der Bereitung dieſes Präparats mit Vitriol, es ſei darin Vitriolöl enthalten, und dieſes verurſache das Aetzendſein. N. Lemery widerlegte 1709 dieſe Anſicht. Boerhave urtheilt von dem Sublimat, welchen er als ein Vitriolum (Metallſalz, vergl. Theil III, Seite 64 f.) bezeichnet, in ſeinen Elementis chemiae: Basis hujus Vitrioli Argentum vivum purissimum, altera pars est spiritus Salis marini omnium meracissimus, qui ulla arte fieri potest, hic forma solida existens. Daß der Sublimat längere Zeit als eine Verbindung von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber angeſehen, und wie dieſe Anſicht berichtigt wurde, haben wir im III. Theile, Seite 79 ff. betrachtet.

Das reguliniſche Queckſilber und der Sublimat wurden als Mercurius vivus und Mercurius sublimatus unterſchieden, aber die verworrene Sprache der Alchemiſten ließ ſie den letzteren manchmal ſelbſt als Mercurium vivum sublimatum bezeichnen. So ſagt Baſilius Valentinus in einer Stelle ſeiner »Handgriffe«, welche dadurch intereſſant iſt, daß in ihr der Präcipitation des metalliſchen Queckſilbers aus Sublimatlöſung durch ſchweflige Säure (ein Gemiſch von dieſer und von Schwefelſäure wurde durch Deſtillation kupferhaltigen Vitriols als spiritus vitrioli erhalten) erwähnt wird: »Nimm Mercurium vivum, der ſiebenmal sublimirt und ſchneeweiß iſt, ein halbes Pfund, reib und ſtoß ihn aufs kleinſte, und geuß darauf eine gute Quantität ſcharfen Eſſig, ſeuds über dem Feuer eine gute Stunde oder mehr, — — hebe es vom Feuer, laß es kalt werden, und den Mercurium wohl zu Boden ſitzen, bis der Eſſig ganz lauter worden; will ers nicht bald thun, ſo tröpfle ein wenig spiritum Vitrioli in den Eſſig, der ſchlägt es nieder, denn der Vitriol ſchlägt nieder Mercurium vivum; — — geuß alsdann den Eſſig ab vom Niederſchlag, ſo findeſt du den Mercurium wie einen kalten Schlich«. — Sonſt wurde der Sublimat ſeiner heftigen Wirkungen wegen manchmal auch als Draco bezeichnet, und als ein vorzügliches Mittel, den reguliniſchen Zuſtand vieler Metalle zu vernichten, auch als mors oder malleus metallorum. Queckſilberchlorid.

Viele Beſorgniſſe erregte in den beiden letzten Jahrhunderten der Verdacht, der meiſte käufliche Sublimat ſei mit Arſenik verfälſcht. Ein Deutſcher, Jeremias Barth, von welchem 1615 Anmerkungen zu Beguin's Tirocinium chemicum herauskamen, brachte zuerſt dieſe Meinung auf; er verſicherte, wo man den Sublimat im Großen bereite, ſetze man gleichviel weißen Arſenik hinzu, denn dadurch ſublimire er ſchneller und werde ſchwerer. Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663) und mehrere Andere leugneten zwar die Möglichkeit einer ſolchen Verfälſchung, aber der Glaube daran war allgemein; namentlich ſprachen ihn Boyle in ſeiner Abhandlung de infido experimentorum successu (1661) aus: quod sublimatum admisto arsenico fucari soleat, vulgo notissimum est, und N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675): On rencontre souvent dans les boutiques des Droguistes du Sublimé corrosif fait avec l'arsenic. Or pour en estre asseuré, il ne faut que le frotter avec un peu de sel de Tartre; s'il noircit il y a infailliblement de l'arsenic, au contraire s'il jaunit, il est bon. Daß man aus dieſer Erſcheinung nicht auf

Queckſilberchlorid. einen Arſenikgehalt ſchließen dürfe, behauptete zuerſt Barchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), ebenſo Boulduc in einer der Pariſer Akademie 1699 vorgelegten Arbeit (der jedoch in einigen Nebenſachen von Barchuſen abwich) und L. Lemery 1734, welcher zeigte, daß ſchwarze Färbung hauptſächlich dann eintritt, wenn der Sublimat weniger ätzend (mit Calomel verunreinigt) iſt. Doch erhielt ſich das einmal verbreitete Vorurtheil ſo lange, daß noch Wiegleb, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, daſſelbe bekämpfen mußte.

Queckſilberchlorür. Die älteren Vorſchriften zur Bereitung des Sublimats weichen in Beziehung auf die anzuwendende Menge Queckſilber ſo von einander ab, daß gewiß oft Gemenge aus Calomel und Sublimat, manchmal auch nur das erſtere, erhalten wurden, und die Bezeichnung Mercurius sublimatus ging auf beide Präparate. Man unterſchied ſie hauptſächlich in mediciniſcher Beziehung, und das Calomel ſcheint ſchon im 16. Jahrhundert arzneilich angewandt worden zu ſein. Quercetanus ſoll ſich deſſelben bedient haben; wenigſtens wurde es im 17. Jahrhundert oft als Panchymachogum Quercetani (auch als Panchymachogum minerale) bezeichnet. Libavius ſagt in dem Regiſter zu dem II. Theile ſeiner Commentarien (1606), als aquila alba werde auch ein liquor viscosus ex sublimato albo philosophice praeparato bezeichnet (ſonſt bedeutete aquila alba jeden weißen Körper, welcher auffliegen, d. i. ſublimiren, kann, namentlich den Salmiak, ſeit dem 17. Jahrhundert aber vorzugsweiſe das Calomel). Verſteckt beſchrieb die Zubereitung des Calomels Oswald Croll 1608 in ſeiner Basilica chymica, offen in demſelben Jahre Beguin in ſeinem Tirocinio chemico (nach dieſem ſollen Sublimat, metalliſches Queckſilber und rothcalcinirtes Eiſen ſublimirt werden). Das Präparat wurde zu jener Zeit als Draco mitigatus oder Manna metallorum bezeichnet, auch als Mercurius dulcis (ſo heißt er namentlich bei Sylvius de le Boë) und als verſüßter Sublimat (sublimé doux heißt er bei N. Lemery, aber außerdem auch aquila alba, und Macquer gab noch 1778 an, der letztere Name ſei der gebräuchlichſte). Ueber die unpaſſende Bezeichnung Calomel (καλομελας, ſchön ſchwarz) weiß ich nur anzugeben, daß ſie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (von England aus?) ſich einführte, und daß man damals das Calomel der Engländer (ſiebenmal ſublimirtes verſüßtes Queckſilber) von dem Calomel der Franzoſen (dreimal ſublimirtem oder gewöhnlichem ver-

ſüßten Queckſilber) unterſchied. Je nach der Anzahl der Sublimationen wurde das verſüßte Queckſilber überhaupt verſchieden bezeichnet; die Panacée mercurielle, die einem gewiſſen Le Brune im Anfange des vorigen Jahrhunderts vielen Ruf verſchaffte, und deren Bereitungsweiſe auf Befehl Ludwig's des XIV. angekauft und veröffentlicht wurde, war neunmal ſublimirtes und mit Weingeiſt digerirtes. — Daß auch ohne Sublimat, durch Erhitzen von Queckſilber, Kochſalz und calcinirtem Vitriol, verſüßtes Queckſilber gewonnen werden kann, behauptete zuerſt Le Mort in ſeiner Chymia medico-physica, ratione et experientia nobilitata (1696). — Calomel von etwa beigemiſchtem Sublimat durch Auswaſchen mit Waſſer zu befreien, empfahl ſchon Zwelffer in ſeiner Mantissa spagyrica (1652). Queckſilberchlorür.

Die Darſtellung des Calomels auf naſſem Wege läßt ſich gleichfalls weit zurück verfolgen; daſſelbe erhielt ſo vielleicht ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert, deſſen Liber lucis ſehr undeutlich eines Präcipitats erwähnt, welcher aus Queckſilber, Salpeterſäure und Salmiak zu erlangen ſei, und ſublimirt werden könne (vergl. Theil II, Seite 228). In N. Lemery's Cours de chymie wird als precipité blanc ein Präparat bezeichnet, welches aus kalt bereiteter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung (und ſehr wenig Salmiakgeiſt) niedergeſchlagen werden ſoll; Lemery beſpricht, daß das Kochſalz für ſich die Queckſilberſolution präcipitire und daß die Salzſäure daſſelbe thue; der Niederſchlag enthalte etwas mehr Säure als der auf trocknem Wege dargeſtellte verſüßte Sublimat, und ſei in kleinerer Doſis anzuwenden, aber wenn man den erſteren ſublimire, ſo unterſcheide er ſich nicht vom zweiten. In Boerhave's Elementis chemiae (1732) wird gleichfalls der Niederſchlag aus ganz geſättigter und verdünnter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung als Mercurius praecipitatus albus bezeichnet; Kunkel ſagt in ſeinem Laboratorio chymico, der Niederſchlag aus Queckſilberſolution mit Kochſalz werde lac mercurii genannt. Daß ein ſolcher Niederſchlag nichts Anderes als verſüßter Sublimat iſt (was übrigens ſchon Neumann in ſeinen 1740 veröffentlichten Praelectionibus chymicis behauptet hatte), bewies Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1778, und er wird gewöhnlich als Entdecker dieſer Methode angeführt.

N. Lemery ſah die Verſchiedenheit in den Wirkungen des ätzenden und des verſüßten Sublimats als darauf beruhend an, daß in dem letzteren die Säure an mehr Queckſilber gebunden, gewiſſermaßen verdünnter, ſei;

Quecksilberchlorüre. er betrachtete also beide Präparate als Verbindungen von Quecksilber mit mehr oder weniger Salzsäure. Derselben Ansicht war Barchusen. Später, nach der Entdeckung des Chlors, nahmen mehrere Chemiker an, im Calomel sei gewöhnliche Salzsäure, im Aetzsublimat dephlogistisirte oder oxydirte Salzsäure (Chlor) mit Quecksilber vereinigt; nachher betrachtete man beide Körper als Verbindungen von Salzsäure mit unvollkommenem oder vollkommenem Quecksilberoxyd (Oxydul oder Oxyd), bis H. Davy's Lehre über die Verbindungen des Chlors mit Metallen angenommen wurde.

Weißer Präcipitat. Verschiedene Quecksilberverbindungen wurden als weißer Präcipitat bezeichnet (so das auf nassem Wege bereitete Calomel nach N. Lemery und Boerhave, wie eben angeführt); vorzugsweise wurde aber dieser Namen den Niederschlägen beigelegt, die jetzt als Chlorquecksilber-Amidquecksilber-Salmiak und als Chlorquecksilber-Amidquecksilber betrachtet werden. Die erstere Verbindung stellte wohl zuerst Raymund Lull dar, dessen Testamentum eine verworrene Vorschrift enthält, aus salpetersaurer Quecksilberlösung durch Zusatz von Salmiak und Weinsteinsalz ein perfectum praecipitatum darzustellen. Lull wollte, daß dieser Körper gewaschen und bei gelinder Hitze getrocknet werde, und er kannte schon die Schmelzbarkeit desselben; in einem Löffel erhitzt, werde er wie mel vel pix liquida; haec materia super ignem permanebit instar olei; amota autem ab igne congelabitur. Später wurde dieses Präparat meist durch Fällen einer Auflösung von Aetzsublimat und Salmiak mittelst kohlensauren fixen Alkali's bereitet; als der Urheber dieser Darstellungsweise wird N. Lemery genannt. Daß der nach Lull's Methode bereitete Niederschlag ein anderer sei, als der aus Quecksilbersolution mit Kochsalz entstehende, wußte Kunkel; in seinem Laboratorio chymico sagt er, nachdem er angeführt, daß beide als lac mercurii bezeichnet und arzneilich angewandt werden: »Ob nun diese beide in der Medicin einerlei Effect haben, das lasse ich denen Herren Medicis und Chyrurgis über. Im examine chymico sind sie sehr different.« — Mit dieser Verbindung wurde lange die andere, oben angeführte, verwechselt, welche durch Fällen der Sublimatlösung mit Ammoniak entsteht. Daß sich so ein Präcipitat bildet, wußte schon N. Lemery, verwechselte ihn aber auch mit dem auf nassem Wege dargestellten Calomel. Den weißen Präcipitat zum Arzneigebrauch auf die letztere Art zu bereiten, verordneten mehrere Pharmakopöen, nach dem Vorgange der Edinburger.

Daß ſich aus Sublimatlöſung mit Ammoniak, oder mit Salmiak und kohlenſaurem fixen Alkali, verſchiedene Niederſchläge bilden, erkannte Wöhler 1838. Weißer Präcipitat.

Die Verbindung von Sublimat mit Salmiak wurde von den Jatrochemikern (ſeit Paracelſus oder ſchon früher?) als Alembrothſalz bezeichnet, auch als Salz der Kunſt, Weisheit oder Wiſſenſchaft. Der erſtere Namen ſollte wohl den Begriff ἄμβροτος (unſterblich, göttlich) einſchließen. Alembrothſalz.

Kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Queckſilber (Oxydul oder Oxyd?) ſtellte ſchon Baſilius Valentinus dar. In ſeinen Schlußreden ſagt er: „Vitriolum Mercurii wird leichtlich gemacht mit einem aqua fort aus Salpeter und Alaun distillirt ana, ſo er darinnen solviret wird, ſo ſchießen Cryſtallen einem Vitriol ganz gleich: daſſelbe wieder abluirt, und mit Spiritu Vini, ſo zuvor mit ſeinem Sale Tartari rectificirt, alsdenn purificirt und zum ſüßen Oehl gemacht, iſt eine edle Medicin ad Luem Gallicam, curiret alte Schäden, Schwindſucht, Harn-Winde, die Gicht, und viele Krankheiten jagt ſie aus dem menſchlichen Leibe“. Daß ſalpeterſaure Queckſilberſolution die Haut roth färbt, erwähnt Libavius 1597 in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forti). Das aus ſalpeterſaurer Queckſilberſolution erhaltene Salz wurde als Queckſilberſalpeter bezeichnet (als mercury nitre ſchon zu Boyle's Zeit), lange aber auch als Queckſilbervitriol (ſo heißt es noch bei Boerhave argenti vivi vitriolum). Daß Bergman die heiß und die kalt bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung nach ihren Reactionen unterſchied, wurde ſchon (Seite 184) angeführt; derſelbe unterſchied auch die aus beiden Löſungen anſchießenden Salze. Die genauere Erkenntniß der Verbindungen, welche Salpeterſäure mit Queckſilberoxydul und Queckſilberoxyd bilden kann, gehört aber der neueren Zeit an. Salpeterſaures Queckſilber.

Die Alten wußten, daß ſich das Queckſilber mit Metallen vereinigt; Plinius' Angabe: perrumpit vasa permanans tabe dira, geht offenbar auf Beobachtungen über das Verhalten des Queckſilbers in metalliſchen Gefäßen. Vorzugsweiſe waren die Alten mit der Amalgamation des Goldes bekannt, und wandten ſie zur Reinigung dieſes Metalls von erdigen und anderen Subſtanzen und zur Vergoldung an. Plinius ſagt von dem Queckſilber: Optime purgat aurum, ceteras ejus sordes Amalgame.

Amalgame. exspuens crebro jactatu fictilibus in vasis. — Sed ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. Ergo et cum aera inaurantur, sublitum bracteis pertinacissime retinet. Genauer giebt Vitruvius an, wie man aus den abgetragenen mit Gold geſtickten Kleidern dieſes Metall wiedergewann: Cumque in veste intextum est aurum, eaque vestis contrita, propter vetustatem, usum non habet honestum: panni in fictilibus vasis impositi supra ignem comburuntur. Is cinis conjicitur in aquam, et additur ei argentum vivum; id autem omnes micas auri corripit in se, et cogit secum coire; aqua defusa, cum id in pannum infunditur, et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.

Iſidorus Hispalienſis im 7. Jahrhundert wußte gleichfalls, daß ſich das Queckſilber mit Metallen verbindet: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, cum caeteras materias perforat. Genauer ſpricht von mehreren ſolcher Verbindungen in dem folgenden Jahrhundert Geber. In ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er: Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno (Blei) scilicet, Jovi (Zinn) et Soli (Gold). Lunae (Silber) autem magis difficulter. Veneri (Kupfer) difficilius quam Lunae. Marti autem nullo modo, nisi per artificium. — Est enim amicabilis et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo. In demſelben Werke ſpricht Geber ſpäter noch einmal von dem Anquicken des Kupfers; die medicina Venerem dealbans ſei zweifacher Art, Queckſilber und Arſenik; die Vorſchrift, wie die erſtere zu gebrauchen, iſt undeutlich: Solvitur argentum vivum praecipitatum, et solvitur similiter Veneris calcinatio, et hae ambae solutiones commiscentur in unum, deinde vero coagulantur, et super ipsius Veneris corpus projiciatur eorum medicina. Haec enim dealbat et mundat. Vielleicht präcipitirte Geber gleichzeitig metalliſches Queckſilber und Kupfer. — Daß das Kupfer durch Queckſilber weiß gefärbt wird, benutzte man ſchon frühe als ein Reagens auf den letzteren Körper; ſo meint Albertus Magnus in ſeiner Schrift de rebus metallicis, in der Marcasita (Kies) ſei Queckſilber enthalten; Marcasitam argenti vivi substantiam manifestatur habere sensibiliter; nam albedinem praestat Veneri meri argenti, quemadmodum et ipsum argentum vivum. — Paracelſus, in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, gab zur Bereitung

des Kupferamalgams die Vorſchrift, Kupfer aus Vitriollöſung mit Eiſen zu präcipitiren und mit Queckſilber zu vereinigen. Amalgame.

Hinſichtlich der Kenntniß Glauber's über die verſchieden große Neigung des Queckſilbers zur Verbindung mit den verſchiedenen Metallen vergl. Theil II, Seite 295.

Vielfach beſchäftigten ſich die Alchemiſten mit der Aufgabe, Eiſenamalgama zu machen, was ſchon Geber für ein ſchweres Kunſtſtück erklärt hatte. Die erſte Anleitung dazu finde ich bei Libavius; in dem II. Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae, in der Abhandlung de natura metallorum, ſagt er, die Vereinigung des Queckſilbers mit Metallen mißlinge bisweilen wegen der Verunreinigungen, aber durch ſcharfe Mittel könne man das Metall reinigen und mit Queckſilber verbinden, quomodo ferrum vino tartarisato et ammoniato, vel aceto soluti ammoniaci etc., vel coloritio ita conciliatur mercurio, ut postea non possint facile separari. Brandt behauptete in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1751, aus Eiſen könne man ein Amalgam machen, wenn man es mit Queckſilber, etwas Eiſenvitriol und Waſſer zuſammenreibe; doch ſcheide ſich das Eiſen bald wieder ab. Der Steuereinnehmer J. F. Vogel zu Brehna in Sachſen gab 1789 dieſelbe Vorſchrift, nur daß er ſtatt Vitriol Alaun zu nehmen rieth; 1783 hatte derſelbe gerathen, Zinkamalgama mit Eiſenvitriol und Waſſer zu reiben.

Während man jetzt weiß, daß bei der Bildung eines Amalgams Erkältung eintritt, behauptete man früher das Gegentheil. So theilte Soreta in den Schriften der deutſchen Naturforſcher 1682 eine Beobachtung mit, wonach Queckſilber in der flachen Hand mit Goldſtaub gemiſcht unerträglich warm werde. Daß bei der Amalgamirung von Zinn, oder der Vermiſchung von Bleiamalgam und Wismuthamalgam, Temperaturerniedrigung eintritt, beobachtete zuerſt Demachy (Recueil de dissertations physico-chymiques, 1774).

Die Bezeichnung Amalgama kommt bereits in den Schriften des im 13. Jahrhundert lebenden Thomas von Aquino vor. Sie ſoll aus einer Verunſtaltung des griechiſchen Wortes *μάλαγμα* (erweichender oder weicher Körper) entſtanden ſein (amalgama corruptum vocabulum esse ex Graeco *μάλαγμα*, non dubitant, ſagt Libavius in dem I. Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae).

Silber. Das Silber gehört zu den am frühſten bekannten Metallen; Moſes erwähnt bereits deſſelben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieſes Metalls auf ſeine Farbe hin; ſo namentlich in der griechiſchen (ἄργυρος Silber; ἀργός, weiß). Daß für ein ſo lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben iſt, verſteht ſich von ſelbſt, und wenn von den Alten in dieſer Hinſicht beſtimmte Namen genannt werden, ſo mögen ſich dieſe auf Endeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls ſelbſt, beziehen (ſo ſagt Plinius: argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus). — Den Alten ſcheint bereits bekannt geweſen zu ſein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blaſenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur ſo läßt es ſich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als argentum pustulatum bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus ſeinen Erzen, indem ſie es mit Blei auszogen, und dann von dieſem ſchieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Dieſe Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Baſilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß ſcheint in der Metallurgie zunächſt auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche ſchon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in ſeiner Schrift de re metallica des Amalgamationsproceſſes nur in dieſer Beziehung. Doch ſagt ſchon Biringuccio in ſeiner Pirotechnia (1540), man könne aus gold- oder ſilberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder aus dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher dieſe Körper enthalte, beide Metalle mit Queckſilber ausziehen, wenn man ſie mit Queckſilber und Eſſig oder Waſſer, in welchem Sublimat, Grünſpan und Kupfer aufgelöſt ſei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausbringung des Silbers wandte man dieſen Proceß am frühſten in Mexico an; und zwar wurde dies zuerſt 1557 von einem gewiſſen Bartholomäus von Medina verſucht, und ſeit 1566 im Großen ausgeführt. Pero Fernandez de Velasco erbot ſich 1571, das neue Verfahren in Peru, zu Potoſi, einzuführen, was 1574 ſtatthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Kochſalz und Queckſilber zu behandeln und das abgeſchiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beſchrieb zuerſt der Jeſuit Joſeph Acoſta in ſeiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zusatz von schwefelsaurem Kupfer und Eisen (geröstetem Kies, Magistral) während der Amalgamation scheint schon bei dem ältesten mexicanischen Verfahren stattgefunden zu haben; Eisen zuzusetzen, wodurch einem größeren Verlust an Quecksilber vorgebeugt werde, rieth zuerst ein peruvianischer Bergmann, Carlos Corso de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerst durch den österreichischen Bergrath von Born eingeführt; die ersten Versuche stellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verschiedenen Vorschläge, aus Chlorsilber reines Silber darzustellen, vergl. unten die Geschichte des ersteren Körpers. Silber.

Von den in Wasser löslichen Silbersalzen wurde früher hauptsächlich das salpetersaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul Eck geschriebene Clavis philosophorum erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchse, welche sich zeigen, wenn Quecksilber mit salpetersaurer Silberlösung zusammen ist; derselben Erscheinung, welche nachher als arbor Dianae, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Diese Präcipitation des Silbers mit Quecksilber kannte auch Boyle (nach seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren seiner anderen Schriften) sehr gut, ebenso die mit Kupfer, deren schon Basilius Valentinus (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache Kunkel (in seinem Laboratorio chymico) erwähnt. — Ueber die Reaction zwischen Silberlösung und Salzsäure vergl. unten bei Chlorsilber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederschlag, welchen es mit Silberlösung giebt, wieder auflöst, erwähnt Glauber mehrmals in seinen Furnis novis philosophicis (1648); er kannte auch bereits die Krystalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali übersättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure anschießen (das salpetersaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein vitriolum lunae (silberhaltiges Metallsalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silberlösung entstehenden Niederschlages in einem Ueberschuß des Fällungsmittels machte später (1745) wieder Marggraf aufmerksam. — Der Letztere zeigte auch (1746), daß das Silber mit vegetabilischen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in solchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte Boerhave als unterscheidendes Kennzeichen der vegetabilischen und der mineralischen Säuren angegeben, daß nur die letzteren sich mit Gold, Silber und Queck- Silbersalze. Reactionen derselben

ſilber direct verbinden); Marggraf's Vorſchrift war, den Niederſchlag aus Silberſolution durch Alkali mit den Pflanzenſäuren zuſammenzubringen.

Salpeterſaures Silberoxyd.

Das ſalpeterſaure Silberoxyd im kryſtalliſirten Zuſtande darzuſtellen, lehrte ſchon Geber; er ſagt in ſeiner Schrift de inventione veritatis: Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpeterſäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phyala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles. — Albertus Magnus, in ſeiner Schrift Compositum de compositis, wußte, daß die Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure die Haut dauernd ſchwarz färbt (tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerkſamkeit auf das ſalpeterſaure Silber zuerſt, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in ſeiner Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio; dieſes Salz heißt bei ihm Crystalli Dianae oder magisterium argenti, und er lehrte bereits durch Schmelzen den ſogenannten Höllenſtein daraus bereiten. Oft auch wurde dieſes Salz im kryſtalliſirten Zuſtande als Silbervitriol bezeichnet (Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune heißt es bei N. Lemery, Vitriolum argenti bei Boerhave).

Schwefelſaures Silberoxyd.

Schwefelſaures Silberoxyd in Auflöſung ſtellte Glauber dar; in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) ſagt er: »Solvire Rasuram Lunae mit einem rectificirten Oleo vitrioli, mit Zuthun Waſſers, doch nicht ſo viel als bei dem Marte und Venere geſchehen. Oder, welches noch beſſer iſt, solvire einen Calcem Lunae, welche aus dem Aqua forti entweder mit Kupfer oder mit Salzwaſſer praecipitiret iſt.« Boyle, nach ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms, wußte, daß das Vitriolöl mit Silberſolution einen Niederſchlag giebt, welchen er, ſeiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornſilber verglich. Kunkel zeigte in ſeinem Laboratorio chymico, daß zur Auflöſung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederſchlage, welchen Vitriolöl mit ſalpeterſaurer Silberſolution hervorbringt, meinte er, es ſei eigentlich keine Präcipitation, ſondern eine Coagulation, denn der entſtehende Körper löſe ſich in Waſſer.

Vorgänge, bei welchen ſich Chlorſilber bildet, waren bereits den Alten bekannt; ſo z. B. mußte dieſer Körper bei der Cementation ſilberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entſtehen, und auf die Bildung von ſich ſchwärzendem Chlorſilber ſcheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: Argentum medicatis aquis (Schwefelwaſſer ſind wohl gemeint) inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlorſilber liegt auch vielleicht dem Ausſpruche zu Grunde, welchen Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii thut, wo er von dem Silber handelt: Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis. Mit Gewißheit möchte ich auch nicht darüber entſcheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull Experimentis auf die Bildung von Chlorſilber geht; er ſpricht von der Bereitung der Salpeterſäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat *). Ausdrücklich ſagt aber Baſilius

Chlorſilber.

*) Sollte das, was von Raymund Lull hier pinguedo salis nitri genannt wird, Chlorſilber geweſen ſein, ſo iſt die angeführte Stelle die älteſte, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpeterſäure von Salzſäure kenne. Im 16. Jahrhundert war dieſe Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in ſeiner Schrift de re metallica, wo er von der Salpeterſäurebereitung handelt, eine Vorſchrift, nach welcher man zwar ſalzſäurefreies, aber dafür ſilberhaltiges, Scheidewaſſer erhält. Von dem Scheidewaſſer, welches man bei der Deſtillation von Salpeter und Vitriol erhält, ſoll man einen Theil in eine kleinere Flaſche thun, atque in eandem injiciatur dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewaſſer) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur. Eine ähnliche Vorſchrift enthalten auch des Paracelſus Archidoxa. Dieſe Operation nannte man clarificatio per argentum. Mehrere Schriftſteller um 1600 geben auch ſchon an, die ſo gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich dieſe clarificatio beruht, findet ſich erſt um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 ſtarb, ſagt in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorio chymico: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen ſaubern Spiritum Nitri destilliren will, daß man den erſten Schuß« (die erſte Kryſtalliſation) »und ſchönſte Kryſtallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Waſſer vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum öftern ſchon ein wenig von dem Sale communi. — — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, ſind zu probiren, wenn

Reinigung der Salpeterſäure durch Silber.

Chlorsilber. Valentinus in seinen »Handgriffen«: »gemein Saltz schlägt nieder das ☽« (Silber; vergl. die vollständige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derselben Schrift spricht er von einem »reinen geschiedenen Silberkalk, der mit reinem Saltz niedergeschlagen, und wieder wohl ausgesüsset, auch ganz trucken worden sei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpetersäure und Kochsalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden soll, und welchen man so erhitzen soll, »daß die materia im Glaß wohl fließe; dann nimms aus, so ist die Luna schön, durchsichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederschlag, welchen Kochsalzwasser mit Silberlösung hervorbringt, Libavius in seiner Alchymia (1595): Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas ejicit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minutorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia; sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod soleat etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. — Sonst hieß diese Substanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornsilber, wurde das geschmolzene Chlorsilber zuerst von Croll in dessen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieselbe« (Silbersolution) »mit Saltzwasser niederschlagen, absüssen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Fewer schmeltzet, einer sonderbahren Eigenschaft, der sich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum gern auf-solviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift sagt er, man könne diesen Niederschlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari koche, abdunste und

---

man ein wenig ☽« (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halb oder ganz Quintlein in einer Untzen Wasser, so kann man sehen, welches am meisten vom weißen Kalk fallen läßt, dasselbe hat am meisten Salz«.

ſchmelze; in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1657) räth er aber ausdrück- Chlorſilber.
lich, die Silbermilch, wenn man ſie reduciren wolle, nicht wie einen gewöhnlichen Silberkalk zu behandeln, weil ſie dann faſt gänzlich in Rauch aufgehen würde, ſondern mit Weinſteinſalz oder mit Salpeter, Weinſtein und Schwefel zu ſchmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon gehe, dieſen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwärzung des Chlorſilbers, betrachtete aber in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als die Urſache dieſer Veränderung nicht das Licht, ſondern die Luft. — N. Lemery rieth in ſeinem Cours de chymie (1675), das Hornſilber mittelſt ſchwarzen Fluſſes (durch Erhitzen von Salpeter, Weinſtein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorio chymico, Potaſche zu dieſem Zwecke anzuwenden, Marggraf 1749, das Hornſilber mit Ammoniak und Queckſilber zu behandeln, und das ſich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung des Chlorſilbers durch Eiſen beobachtete zuerſt (1776) Sage.

Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fällung von Silber mit Kochſalz entſtehende Niederſchlag wiege weniger, als das angewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in marca, sentiri). Daß ſchon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß Marggraf bereits die Gewichtszunahme ſehr annähernd richtig beſtimmte, wurde im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt *).

Zu dem, was ich ſchon oben (Seite 199, über das Verhalten der Silberoxyd-Ammoniak.
Silberſalze zu Ammoniak angeführt, iſt hier noch Folgendes nachzutragen. Das detonirende Silberoxyd-Ammoniak ſcheint ſchon Kunkel gekannt zu haben; er ſagt in ſeinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederſchlagung des Silbers durch flüchtiges Laugenſalz handelt: »Man ſoll aber wiſſen, daß zwiſchen dieſem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugenſalz, welches im feſten

*) Recht genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte ſich über die Bildung des Hornſilbers ſchon Kunkel. In ſeinem Laboratorio chymico ſagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen ſchwer zu trennen ſind) »ſieht man bei der ☽« (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth Terra und Saltz aus dem gemeinen Saltz bei ſich behält, welches durch Ablaugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei der Verwandlung in Hornſilber um 3,93, alſo faſt genau 4 Loth, an Gewicht zu.

Zuſtande, als sal volatile urinae, erhalten werden könne, alſo kohlenſaures war) »und zwiſchen demſelben, den man mit calce viva oder Aſche macht, noch ein großer Unterſchied ſei, denn dieſer letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander iſt, ſonſt hat es keine Noth, und geſchicht ſelten, doch hat man ſich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte ſpäter (1788) die Darſtellung des nach ihm benannten Knallſilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß ſich aus der Löſung des Silberoxyds in Ammoniak Kryſtalle abſetzen, welche er als das reine Knallſilber betrachtete.

Rothgültigerz. Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Rothgültigerz (welches unter dieſem Namen ſchon bei Baſilius Valentinus erwähnt wird) als ein Mineral hingewieſen, in Beziehung auf welches ſchon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Kryſtallgeſtalt die chemiſche Zuſammenſetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie ſchon Henckel und Cronſtedt behauptet hatten, dieſes Mineral enthalte ſtets Arſenik als einen weſentlichen Beſtandtheil, ſo gab auch Scopoli (1772) Silber, Schwefel, Arſenik und Eiſen als ſeine Zuſammenſetzung an. Richtiger beſtimmte Bergman als weſentliche Beſtandtheile Silber, Arſenik und Schwefel. Dieſe Zuſammenſetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts ſehr verſchiedene Reſultate darüber erlangt wurden, ob in dem Rothgültigerz neben Silber und Schwefel Arſenik oder Antimon enthalten ſei; das letztere behaupteten Weſtrumb (1792), Klaproth (1795) und Vauquelin (1798), das erſtere der öſterreichiſche Bergrath J. B. Heim (1792), Lowitz (1794) und Lampadius (1796). Prouſt machte zuerſt (1804) darauf aufmerkſam, daß es zwei verſchiedene Species dieſer Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arſenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meiſten Antimon, und nicht Arſenik, für einen weſentlichen Beſtandtheil gehalten. — Klaproth und Vauquelin glaubten, daß das Rothgültigerz Sauerſtoff (Antimonoxyd) enthalte; Bonsdorff widerlegte dies 1821, und beſtimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelſilber beſtehend. Werner hatte ſchon das in Rede ſtehende Mineral nach ſeinen äußeren Kennzeichen in lichtes und dunkles Rothgültigerz eingetheilt; 1827 machte Fuchs wieder auf den Arſengehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerkſam, worauf Breithaupt

zeigte, daß der Arſengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rothgültigerz zukommt.

Gold.

Der Umſtand, daß das Gold meiſt gediegen vorkommt, und der lebhafte Glanz dieſes Metalls mußten es früh bekannt werden laſſen; ſeine Schönheit, und daß es ſo leicht bearbeitbar iſt, mögen ihm zuerſt den höheren Werth verſchafft haben, welcher ihm ſtets beigelegt wurde. In den älteſten Schriften der Iſraeliten, die auf uns gekommen ſind, wird dieſes Metalls und ſeiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund iſt vorhanden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geſchichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, ſondern nur die eines Fundortes deſſelben, kann gemeint ſein, wenn Plinius angiebt: Auri metalla et conflaturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pangaeum montem: ut alii, Thoas et Eaclis in Paucheia. Sonſt rühmt Plinius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich iſt, und ſeine Unveränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuatve pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, constantia). Er weiß, daß ſich das Gold gediegen findet, während den anderen Metallen die reguliniſche Geſtalt erſt durch metallurgiſche Proceſſe gegeben werden muß (quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum ita invenitur). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals ſchon bekannt (nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut pote cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur), und daß es ſich in feine Fäden ziehen läßt (superque omnia netur, ac texitur lanae modo). Aber Plinius unterſchied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die Weichheit (welche ſich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern z. B. zeigt) als zwei verſchiedene Eigenſchaften; nach den angeführten Stellen betrachtete er das Gold als das ausdehnbarſte Metall, aber er ſagt auch, an Bildſamkeit der Subſtanz (facilitas materiae) ſtehe es dem Blei nach (vergl. die vollſtändige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung römiſcher Maaße und Gewichte mit den unſerigen iſt noch immer unſicher;

Gold. doch mögen hier einige Angaben darüber mitgetheilt werden, wie die Kunſt, das Gold auszudehnen, fortgeſchritten iſt. 1621 gab Merſenne an, daß die Pariſer Goldſchläger aus Einer Unze Gold 1600 Blätter ſchlagen, welche zuſammen eine Fläche von 105 Quadratfuß bedecken; 1686 Halley, daß Ein Gran Gold einen 98 Ellen langen Draht vergolde; 1711 Reaumur, daß Eine Unze Gold ſo dünn geſchlagen werden könne, daß ſie eine Fläche von 146½ Quadratfuß bedecke; und nach neueren Angaben kann Ein Gran Gold zu einer Oberfläche von 56,75 Quadratzoll Oberfläche (Eine Unze alſo zu einer Oberfläche von 189 Quadratfuß) ausgedehnt werden, und 1 Gran einen Silberdraht von ½ Meile Länge vergolden.

Daß das Gold bereits von den Alten durch Ausziehen mittelſt Blei und Abtreiben des letzteren dargeſtellt wurde, habe ich ſchon im II. Theile, Seite 38, angeführt; daß das unreine Gold durch Blei gereinigt wurde, berichtet Plinius ausdrücklich (mirum est, [aurum] ut purgetur cum plumbo coqui). Noch führt dieſer an, das Gold komme ſtets mit Silber verbunden vor, und wenn der fünfte Theil der Legirung Silber ſei, nenne man ſie Elektrum (wie den Bernſtein, wegen der blaſſeren gelben Farbe); omni auro inest argentum vario pondere, alibi dena, alibi nona, alibi octava parte. In uno tantum Galliae metallo, quod vocant Albicratense, tricesima sexta portio invenitur; ideo ceteris praeest. Ubicumque quinta argenti portio est, electrum vocatur). Daß die Alten zur Scheidung des Goldes vom Silber eine Cämentation anwandten, wurde im II. Theile, Seite 39, berichtet; auch die Verfahrungsweiſen ſpäterer Chemiker und die erſten Verſuche, beide Metalle auf naſſem Wege zu trennen, wurden da ſchon, Seite 41 f. und 53 f., angeführt. Zur Vervollſtändigung der dort mitgetheilten Angaben mögen noch folgende hier Platz finden. — Die Salpeterſäure ſoll zur Scheidung des Goldes und Silbers im Großen zuerſt in Venedig angewandt worden ſein, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; man ſoll dort damit aus dem ſpaniſchen Silber das Gold mit großem Vortheil ausgezogen haben. In dem Anfange des 16. Jahrhunderts ſcheint dieſes Verfahren in Frankreich im Großen ausgeübt worden zu ſein. Der Franzoſe Budé ſpricht davon in ſeiner 1516 zuerſt erſchienenen Schrift de asse als von einer neuen Sache; ein gewiſſer Le Cointe habe zu Paris ein chrysoplysium (wörtlich Goldwäſche, oder Goldſcheidung auf naſſem Wege) angelegt; es werde dazu eine aqua medicata, quam chrysulcam appellant, angewandt. Le Cointe habe ſich damit großen Reichthum erworben, und die Kunſt als

Scheidung von Gold und Silber.

Erbtheil ſeinem Sohne hinterlaſſen, welcher dann der einzige Goldſcheider zu Paris geweſen ſei. Dem letzteren kaufte der Pariſer Münzhof ſpäter das Geheimniß dieſer Kunſt ab. Zu derſelben Zeit ungefähr, wo dies geſchehen ſein mag, beſchrieb Biringuccio dieſe Scheidung in ſeiner Pirotechnia (1540), und Agricola ließ ſie durch ſeine Schrift de re metallica (1546) in Deutſchland bekannter werden (vergl. Theil II, Seite 54). Brandt behauptete 1748 in den Schriften der Stockholmer Akademie, bei der Einwirkung von Scheidewaſſer auf eine ſehr ſilberreiche Legirung löſe ſich Gold mit dem Silber auf. — Agricola ſagt in ſeiner Schrift de re metallica von der Zuſammenſetzung des Waſſers, womit man Gold und Silber ſcheide: In omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol) vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separandum argentum ab auro. Hiernach könnte man glauben, und es iſt auch behauptet worden, daß Agricola außer der Anwendung des Scheidewaſſers auch die der Schwefelſäure zur Scheidung des Goldes und Silbers gekannt habe. Aber dies iſt doch zweifelhaft, weil alle Beſchreibungen der Scheidung ſich auf die Anwendung der Salpeterſäure beziehrn; auch bedeutet aqua ex atramento sutorio bei Agricola nicht Schwefelſäure, ſondern (mit Vitriol bereitetes) Scheidewaſſer. Es wird auch behauptet, Kunkel habe in ſeinem Laboratorio chymico die Schwefelſäure als ein Scheidungsmittel für Gold und Silber genannt; ich habe in dieſem Werke eine ſolche Angabe nicht auffinden können, wohl aber mehrere Vorſchriften, Goldkalk mit Vitriolöl zu vereinigen, und Eine Ausſage, das Vitriolöl löſe für ſich das Gold nicht auf. Auf das letztere machte auch Brandt 1748 aufmerkſam. Scheffer, welcher in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1752 und 1753 zwei Abhandlungen über die Geſchichte der Metallſcheidung veröffentlichte, ſagt in der letzteren: »Die Vitriol- oder Schwefelſäure löſet das Silber ebenfalls auf, wenn kein Waſſer darunter iſt, aber das Gold rühret ſie nicht im geringſten an, ſo, daß Silber und Gold ſich auch dadurch vollkommen von einander ſondern laſſen. Aber eine ſolche Vitriolſäure iſt viel koſtbarer als die Salpeterſäure, und deßwegen iſt es nicht nützlich, ſie zu dieſer Abſicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger koſten.« D'Arcet führte 1802 die Scheidung des Goldes von Silber mittelſt Schwefelſäure in die Praxis ein. — Zur Scheidung einer goldreichen Legirung Königswaſſer (»spiritum salis, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, geſtärket«, oder Salpeter-

Scheidung von Gold und Silber.

ſäure mit Salmiak vermiſcht) anzuwenden, rühmte als ein ganz neues Verfahren Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648). — Auf Abſcheidung des in dem curſirenden Silber enthaltenen Goldes beruhete vielleicht Becher's Vorſchlag, Gold durch Bearbeitung von Meerſand und vielem Silber künſtlich zu erzeugen (vergl. Theil I, Seite 178), in welchem Falle alſo ſchon früh nach dem Ziele hingearbeitet worden wäre, welches jetzt glücklich erreicht wird.

Vergoldung. Der Vergoldung wird ſchon von Moſes erwähnt; doch beſtand damals dieſe Kunſt ohne Zweifel nur in dem Belegen mit dünn geſchlagenem Golde. Zu Plinius' Zeiten kannte man die Vergoldung von Marmor und Holz durch Aufkleben von Goldblättchen und auch die von Metallen (namentlich Kupfer) mittelſt Queckſilber. Doch ſind die Nachrichten, welche Plinius in letzterer Beziehung giebt, unvollſtändig; namentlich ſpricht er nicht von dem Erhitzen nach dem Auftragen des amalgamirten Goldes, was ohne Zweifel geſchah, und worauf ſich auch wohl die Ausſage bezieht, bei ſolchen Körpern, die man nicht erhitzen könne, lege man das Gold mittelſt Eiweiß auf (marmori et iis, quae candefieri non possunt, ovi candido illinitur [aurum]. — — Aes inaurari argento vivo, aut certe hydrargyro, legitimum erat. — — Namque aes cruciatur in primis, accensumque restinguitur sale, aceto, alumine. Postea exarenatur, an satis recoctum sit, splendore deprehendente; iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum, mixtis pumice, alumine, argento vivo inductas accipere [auri] bracteas).

Werthverhältniß zwiſchen Gold und Silber. Zu Herodot's Zeit (in dem 5. Jahrhundert vor Chr.) war in Griechenland der Werth eines beſtimmten Gewichts Gold gleich dem des ſechszehnfachen Gewichts Silber. Der Werth des Goldes verringerte ſich, wegen der Menge Gold, welche von Perſien aus nach Griechenland kam, ſo daß der Werth des Goldes nur das Zwölf- bis Zehnfache von dem des Silbers war. Der Werth des Goldes erhöhte ſich wieder, als nach der Entdeckung von Amerika große Mengen Silber nach Europa kamen, ſo daß Ein Gewichtstheil Gold mit 14 bis $14\frac{1}{2}$ Gewichtstheilen Silber gleichwerthig wurde.

Goldſolution; Reactionen derſelben. Die Auflöſung des Goldes findet ſich zuerſt bei den arabiſchen Alchemiſten erwähnt (daß die Alten das Gold als durch Säuren unveränderlich betrachteten, wurde Seite 205 erwähnt); Geber wußte, daß das Königswaſſer

Gold auflöſt (vergl. Theil III, Seite 349), und er ſagt in ſeiner Summa perfectionis magisterii: Aurum calcinatur et solvitur sine utilitate. Ob ſein Ausſpruch: Aurum tinctura est rubedinis, auf die rothe Farbe der Löſung bezogen werden darf, wie dies verſucht worden iſt, ſcheint mir ſehr zweifelhaft. Die Löſung des Goldes in Königswaſſer war allen ſpäteren Alchemiſten bekannt. Daß ſich aus ſolcher Löſung Kryſtalle bilden können, behauptete zuerſt Baſilius Valentinus. In ſeinen »Handgriffen« ſpricht er von einer Goldſolution (die er, mit Beibehaltung ihres Goldgehalts, deſtillirt haben will, die aber jedenfalls, den von ihm angegebenen Reactionen nach, Gold enthielt), welche in der Kälte Kryſtalle abſetze, die der wahre Vitriol des Goldes ſeien; ebenſo in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«. Baſilius' Königswaſſer war ſalmiakhaltig; die gebildeten Kryſtalle alſo wohl Chlorgold-Salmiak. Baſilius giebt von der Auflöſung dieſer Kryſtalle an, daß ſie mit Queckſilber ein Amalgam bilde, und wenn man dies unter ſtetem Umrühren erhitze, bleibe das Gold als purpurfarbenes Pulver zurück. Dieſe Fällung des Goldes durch Queckſilber kannten auch die Späteren, namentlich Boyle, der auch in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als eine wenig bekannte Sache anführt, daß die Goldſolution der Haut, den Nägeln, dem Elfenbein und dergleichen eine dauerhafte Purpurfarbe mittheilt; und in ſeinen Experimentis et observationibus physicis (1690), daß aus ihr durch ſtarken Weingeiſt das Gold niedergeſchlagen werde. Tachenius ſpricht in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) von der Veränderung der Goldſolution durch Galläpfeltinctur, und davon, daß eine ſolche Miſchung auf Papier geſtrichen dieſes mit einem glänzenden (metalliſchen) Ueberzug bekleide. — Glauber ſcheint ſchon ein Mittel gekannt zu haben, das Gold aus der Auflöſung metalliſch niederzuſchlagen; in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), wo er von der Scheidung des Goldes und Silbers durch Königswaſſer redet, ſagt er, man ſolle zu der Goldlöſung »einen güldiſchen Niederſchlag ſetzen und mit einander aufkochen; ſo geſchicht eine Scheidung, und fält alles Gold pur und rein, als gefeylet oder gemahlen, ſo ſchön von Farb und Glantz, daß man damit ſchreiben und mahlen könte«; aber ich kann nicht finden, welchen Körper er zu dieſer Präcipitation anwandte. Die Reduction des Goldes aus ſeiner Löſung mittelſt organiſcher Materien kannte auch Kunkel; in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677)

Goldſolution; Reactionen derſelben.

Goldſolution: Reactionen derſelben.

ſagt er: »Warum präcipitirt der Eſſig das Gold und andere Metallen ſo ſchön in ihrer Farbe, als wann es Muſchelgold, oder Silber, oder ſonſt klar und ſchön gefeilet, und kann man Gold, Silber, Kupffer in ihrer rechten natürlichen Farbe niederſchlagen; es geſchicht auch mit dem Spiritu vini, ein jedes mit ſeinem Handgriff, doch nicht ſo ſchnell als mit dem Eſſig«, und in ſeinem Laboratorio chymico, wo er von Denen ſpricht, die aurum potabile machen wollen: »Einige ſind ſo verzweifelt einfältig, und ſolviren Gold in Aqua regis, oder Spiritu salis, gießen alsdann einen Oleum Juniperi dazu, ſetzen es ein wenig auf die Wärme, ſo wird das Oleum blutroth. Dieſes muß gleichfalls ein aurum potabile ſein, da ſie doch vor Augen ſehen, wie das Gold als ein geſchlagen Blattgold zart in die Höhe ſteiget, auch davon in das Oleum das geringſte nicht hineinkommt, ſondern kann vermittelſt des Olei Juniperi oder Therebinthinae gantz praecipitiret werden.« Die Fällung mit (kalt bereiteter) ſalpeterſaurer Queckſilberlöſung *) und mit Vitriol kannte Kunkel gleichfalls; in ſeinem Laboratorio chymico ſagt er: »Es läßt ſich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durchs Aqua fort geſchicht, praecipitiren, und giebt einen braunen Kalk«. Aber dieſe Methode ſei in der Beziehung nicht gut, weil der Niederſchlag außer Gold auch Queckſilber enthalte. Er fährt fort: »In Summa, ſolche gefalle wem ſie will, mir ſtehet die nachfolgende beſſer an. Wenn das Gold ſolviret iſt, ſo ſolvire einen Vitriol in gemeinem Waſſer, je veneriſcher und blauer ſolcher, je beſſer er iſt; ſelbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis, ſo fällt dein Gold gar ſchön und hochfein, — — auf ſolche Art kann man das Gold am allerfeinſten haben«. Kunkel irrte, indem er den kupferhaltigeren Vitriol dem an Eiſen reicheren vorzog; den Eiſenvitriol als Fällungsmittel des Goldes empfahl ſpäter wieder (1752) Brandt.

Knallgold.

Die Darſtellung des Knallgoldes beſchrieb zuerſt, und mit großer Genauigkeit, Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In dem Theile ſeines letzten Teſtaments, welcher die »Handgriffe« lehrt, ſagt er: »Nimm ein gut Aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, verſtehe, daß du neh-

*) Schon Orſchall ſagt in ſeiner Schrift: Sol sine veste (1684), ſalpeterſaure Queckſilberlöſung bringe mit der Goldſolution einen noch ſchöneren purpurfarbenen Niederſchlag hervor, als der durch Zinn bewirkte ſei.

meſt ein Pfund gut ſtark Scheid-Waſſer, und ſolvireſt darinnen acht Loth Salmiac, ſo bekommſt du ein ſtark Aquam Regis; distillier und rectificier es ſo oft durch den Helm, biß keine feces mehr im Grund bleiben, ſondern gantz rein und durchſichtig über ſich ſteiget. Alsdann nimm feine dünn geſchlagene Gold-Rollen, ſo zuvor durch den Antimonium gegoſſen worden, thue ſie in einen Kolben, geuß das Aquam Regis darauf, und laß es ſolviren, ſoviel als du Gold darinnen auflöſen kannſt; wenn es das Gold alles ſolvirt hat, ſo geuß ein wenig oleum tartari« (zerfloſſenes kohlenſaures Kali) »darein, oder sal tartari in einem wenig Brunnenwaſſer aufgelöſet und darein gegoſſen, thut eben daſſelbig, ſo wird es anfangen ſehr zu brauſen. Wenn es verbrauſet hat, ſo geuß wiederum des Oels darein, und thue das ſo oft, bis das aufgelößte Gold aus dem Waſſer alles zu Boden gefallen, und ſich nichts mehr niederſchlagen will, ſondern das Aqua Regis gantz hell und lauter wird. Wenn das geſchehen, ſo geuß dann das Aquam Regis ab, von dem Goldkalck, und ſüſſe ihn mit gemeinem Waſſer zu 8, 10 oder 12malen zum allerbeſten ab, demnach wenn ſich der Goldkalck wohl geſetzet hat, ſo geuß das Waſſer davon, und trockne den Goldkalck in der Lufft, da keine Sonne hin ſcheinet, und ja nicht über dem Feuer, denn ſo bald dieſes Pulver eine ſehr geringe Hitz oder Wärme empfindet, zündet ſich ſolches an, und thut merklichen großen Schaden, dann ſo würde es flüchtig davon gehen, mit großem Gewalt und Macht, daß ihm kein Menſch würde ſteuren können.« Baſilius giebt weiter an, durch langes Sieden mit Eſſig könne dieſem Goldkalk die detonirende Eigenſchaft wieder benommen werden: »So nun dieſes Pulver fertig, ſo nimm einen ſtarken, diſtillirten Eſſig, geuß ihn darauf und ſeud es ſtets über dem Feuer in einer guten Quantität Eſſig, und immer umgerührt, daß ſichs am Boden nicht anſetzen kann, vierundzwanzig Stunden an einander, ſo wird ihm das Schlagen wieder benommen, hab aber wohl Acht mit großer Fürſichtigkeit, daß du nicht in Gefahr geratheſt durch einige Ueberſehung«. Weiter ſagt er: »Nimm dein Goldpulver, ſetze ihm zu dreimal ſo ſchwer der beſten und ſubtileſten florum sulphuris communium, reib es wohl durch einander, und ſetze es auf einem flachen Scherben unter einem Muffel, gieb ihm ein lindes Feuer, daß hernach das Goldpulver wohl glühe«. Alſo wußte er auch wohl, daß dem Knallgold die explodirende Wirkung durch Erhitzen mit Schwefel genommen werden kann. Knallgold.

Knallgold. Den Namen Knallgold, aurum fulminans, legte dieſem Präparat zuerſt Beguin in ſeinem Tirocinio chymico (1608) bei; ſonſt hieß es im 17. Jahrhundert auch noch aurum volatile (bei Croll, der auch von ſeinen mediciniſchen Wirkungen ſpricht, in deſſen Basilica chymica 1608), pulvis pyrius aureus (Goldfeuerpulver, bei Ath. Kircher in deſſen Schrift: Magnes, 1641), aurum sclopetans (Knallgold, bei J. Schröder in ſeiner Pharmacopoea medico-physica, 1641), saffran d'or (oder or fulminant bei N. Lemery in deſſen Cours de chymie, 1675), magisterium ceraunochryson, pulvis chrysoceraunius (Goldblitzpulver) u. a.

Wie von mehreren leicht explodirenden Subſtanzen, glaubte man auch früher von dem Knallgolde, es wirke bei der Detonation bloß abwärts. Willis widerlegte dieſe, zu ſeiner Zeit und noch ſpäter herrſchende, Meinung in ſeiner Diatribe de fermentatione (1659) durch den Verſuch, daß er in einen ſilbernen Löffel Knallgold und darauf eine Münze legte; bei der Exploſion wurde die letztere in die Höhe geworfen, zum Beweis, daß das Knallgold nach allen Seiten hin wirkt.

In das 17. Jahrhundert zurück laſſen ſich die Beobachtungen verfolgen, welche darthun, daß bei der Entſtehung des Knallgoldes flüchtiges Laugenſalz mitwirkt. Angelus Sala, welcher in der erſten Hälfte des 17. Jahrhunderts thätig war, erwähnte bereits in ſeiner Schrift: Compositio et formula antidoti preciosi, daß man kein Knallgold erhalte, wenn man in Königswaſſer, das nicht mit Salmiak, ſondern mit Salzſäure gemacht ſei, Gold löſe und mit Weinſteinſalz niederſchlage (ſein Processus de auro potabili enthält auch die beſtimmte Angabe, daß das Knallgold ſeine detonirende Eigenſchaft verliert, wenn es mit Schwefel gemengt, und dieſer darüber abgebrannt wird). Glauber ſagt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), Gold, welches mit flüchtigem Laugenſalz niedergeſchlagen ſei, „fulminire viel härter, als wann es durch ein Oleum Tartari gethan wäre“. In derſelben Schrift findet ſich auch eine Beobachtung, die darauf hinweiſt, daß das Knallgold, mit einer anderen Subſtanz gemengt, ſich ohne Detonation ſtark erhitzen läßt; von dem Niederſchlage, welchen Glauber aus Goldſolution und Kieſelfeuchtigkeit machen lehrte, und der ein Gemenge von Knallgold und Kieſelerde ſein konnte (je nach der Zuſammenſetzung des angewandten Königswaſſers), ſagt er, er entzünde und ſchlage nicht bei dem Trocknen, und dieſes (das Trocknen) könne deshalb bei dem Feuer geſchehen. Ettmüller und Fr. Hoffmann beobachteten, daß aus

einer Goldſolution, welche durch das menstruum sine strepitu *) dargeſtellt iſt, fires Alkali einen nicht detonirenden Niederſchlag fällt. Knallgold.

Dieſer Erfahrungen ungeachtet behauptete faſt keiner der Chemiker jener Zeit, flüchtiges Laugenſalz gehe mit ein in die Zuſammenſetzung des Knallgoldes. N. Lemery meinte in ſeinem Cours de chymie (1675), das Gold löſe ſich auf, indem die ſpitzen Molecüle des Königswaſſers in die Poren des Goldes eingreifen (les pointes, qui faisoient la force de l'eau regale, sont fichées dans les particules de l'or; hinſichtlich Lemery's Anſichten über die Wirkung der Löſungs- und Fällungsmittel überhaupt vergl. Theil II, Seite 308 f.). Das zugeſetzte Alkali erſchüttere die Säurenmolecüle, an welchen die Goldmolecüle aufgeſpießt ſeien, ſo daß die letzteren abbrechen, wobei aber die Spitzen der Säurenmolecüle ſtecken bleiben (la poudre d'or précipitée sera empreinte d'une partie du dissolvant, puis que la partie la plus aiguë de ces pointes est demeurée dedans). Die Detonation ſei eine Exploſion, welche durch die Verwandlung dieſer Säurenmolecüle in Dampf verurſacht werde (Cela se fait voir quand on la met sur le feu, car le grand bruit qu'elle fait, ne peut venir que des esprits renfermez qui écartent le corps très solide de l'or avec violence pour trouver une issuë libre, lors qu'ils sont excitez par l'action du feu). — Stahl's Specimen Becherianum (1702) enthält ganz im Allgemeinen die Anſicht, in das Knallgold gehe etwas aus dem Löſungsmittel über, in welchem das Gold gelöſt geweſen ſei (composita sunt solutorum praecipitationes de solventibus aliquid retinentes, ut Luna cornua, Aurum fulminans etc.). Fr. Hoffmann, in ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), erklärte ſich dahin, daß ſich bei der Fällung des Knallgoldes elaſtiſche luftartige Theilchen an das Gold anhängen; er beſtritt, daß ſich dabei dem Golde ein Salpeterſalz anhänge. Mehrere Chemiker behaupteten nämlich damals, und noch bis nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dem Golde hänge ſich, wenn es als Knallgold niedergeſchlagen werde, ammoniakaliſcher Salpeter (ſalpeterſaures Ammoniak) an, und dieſer verurſache die Detonation. Viele irrige Anſichten wurden hierüber noch aufgeſtellt. So behauptete Juncker in ſeinem Conspectus Chemiae (1730), die Detonation des Knallgoldes beruhe auf dem plötzlich aus-

*) Menstruum sine strepitu hieß damals eine wäſſerige Löſung von Alaun, Salpeter und Kochſalz, weil ſie das Gold ohne ſo heftige Einwirkung, wie die des Königswaſſers iſt, auflöſt.

Knallgold. gedehnt werdenden Wassergehalte der anhängenden, übrigens unbestimmt gelassenen Salztheilchen; Black (1756) in den Essays and Observations Physical and Litterary, read before a society in Edinburgh, sie beruhe auf einer plötzlichen Entwickelung von fixer Luft; Baumé in seinem Manuel de chymie (1763), in dem Knallgolde stecke eine Verbindung, die dem Schwefel (als dessen Bestandtheile Schwefelsäure und Phlogiston galten) analog aus Salpetersäure und Phlogiston zusammengesetzt sei; J. F. Meyer in seinen »Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalks« (1764), das acidum pingue (vergl. Theil III, Seite 35 f.) sei bei der Detonation des Knallgoldes mit im Spiel.

Viel früher aber findet sich schon eine bei weitem richtigere Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes angedeutet, bei dem ausgezeichneten Beobachter Kunkel. Sein (14 Jahre nach seinem Tode, 1716, zuerst publicirtes) Laboratorium chymicum enthält folgende Stelle (zu deren Würdigung die Erinnerung vielleicht nicht unnöthig ist, daß unter der Terra oder dem erdartigen Bestandtheil der Metalle damals der Kalk oder das Oxyd verstanden wurde), wo er von der Präcipitation des Knallgoldes spricht: »Will man zum solviren« (zum anzuwendenden Königswasser) »keinen Salarmoniac nehmen, so kann es« (das Präcipitiren) »auch mit einem guten Spiritu urinae verrichtet werden; doch wenn dieses erstlich solviret, und man gießet viel darzu, so praecipitiret sichs wieder und wird ein ☉« (aurum) »fulminans, welches mit dem Salarmoniac nicht geschicht. Wenn du auch in diese jetzt erwehnte Solution cum Sale armoniaco, oder Spiritum urinae, ein Oleum tartari gießest, bis es verbrauset, so fällt auch ein ☉ fulminans. Hier ist nun eine Frage: Warum praecipitiret der Spiritus urinae sowohl, als das Oleum tartari, da doch das eine ein pures Sal alcali, und der Spiritus ein flüchtig Sal frigidum ist? Antwort: Wann das Sal acidum« (die Säure) »in die Terram alcali greifft, so wird das Urinosum« (das flüchtige Laugensalz) »frey, und insinuiret sich mit der Terra Solis« (dem Goldkalk), »also kann das Acidum das Gold nicht länger halten, sondern lässet es fahren. Dahingegen, wann der Spiritus urinae hineingegossen wird, so wird dadurch das Acidum in Aqua fort verändert, und kann die Theile des Goldes wieder nicht halten, weil eine Ungleichheit vom Acido und Urinoso da ist. — Dieses ist also die Operation, wann man das ☉ zu einem ☉ fulminante machen will. Ich habe einsmahlen das Gold mit einem Oleo tartari praecipitiret, das Menstruum auf die

Truckne ab=destilliret, hernach edulcoriret, ſo habe ich zwar einen ſchönen Gold=Kalck, der ganz braun geweſen, bekommen, ſolcher aber hat nicht das geringſte fulminiret, wie ich aber ſelbigen mit Spiritu Urinae etliche mahl imbibiret, und ganz gelinde trocken laſſen werden, hat er hefftig geſchlagen«. Er ſagt noch, wenn ein Goldkalk ſich bilde, der nicht detonire, ſo beruhe dies darauf, »daß die Terra Solis nicht ſoviel« (nicht genug) »vom Urinoso behalten«; und ſpäter: »damit man aber noch zuletzt ſehen möge, was bei dem Auro fulminante geweſen, und warum es geſchlagen; So nimm ein Sal Vitrioli Unc. 2. Auri fulminantis Unc. 1. Olei Vitrioli Unc. 1. s. ſetze ſolches zuſammen in eine Wärme, ſo ſtößt das Oleum das Sal urinae, als das Frigidum, weg, und bleibet dein Gold gantz gediegen liegen. Und wenn es gleich etliche Wochen in der Hitze ſteht, ſo nimmt doch das Oleum nicht 1 gr. in ſich. Item, wenn man ein oder etliche Untzen vom Auro fulminante in eine Retorten thut, und imbibiret es mit Oleo Vitrioli, hernach destilliret, ſo sublimiret ſich ein Sal volatile im Halſe, welches ſäuerlich, weil es ſich proportionaliter mit dem Acido verbunden. Hieraus kannſt du ſehen, worinnen die Krafft im Auro fulminante geſteckt, nemlich im Sale volatili concentrato.« Knallgold.

Die Anſicht über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes, welche Kunkel hier angedeutet hatte, wurde von Bergman und Scheele beſtätigt; von dem Erſteren in einer Dissertatio de calce auri fulminante (1769), welche ſich auch, umgearbeitet und vermehrt, in der Sammlung ſeiner Schriften (1780) findet, und von dem Letzteren in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777). Bergman erwies, daß die Gegenwart von Ammoniak zu der Bildung des Knallgoldes nothwendig iſt, und daß nicht knallender Goldkalk durch Digeſtion mit Ammoniak in Knallgold übergeht; er betrachtete dieſes als aus Goldkalk und Ammoniak beſtehend, meinte übrigens, das letztere gebe nicht ſeiner ganzen Subſtanz nach, ſondern nur ſeinem brennbaren Beſtandtheile nach die Urſache der Detonation ab. Scheele hatte dieſelbe Anſicht über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes; er unterſuchte auch die Luftart, welche bei der Detonation deſſelben entſteht, und bemerkte an ihr die Eigenſchaften des Stickgaſes; außerdem fand er darin etwas Ammoniak, und ſpricht auch von den »zugleich losgewordenen Wäſſrigkeiten«. Seiner Theorie über Licht und Wärme (vergl. Theil I, 261 und Theil III, 157 u. 201 f.) gemäß nahm er an, die Detonation des Knallgoldes beruhe auf der Einwirkung der Wärme, die aus Feuerluft (Sauerſtoff) und Phlo=

Knallgold. giſton beſtehe, auf das Knallgold, die Verbindung aus Golderde und flüchtigem Alkali, welches letztere aus verdorbener Luft (Stickgas) und Phlogiſton zuſammengeſetzt ſei. Die Golderde zerlege die Wärme und verbinde ſich mit dem Phlogiſton der letzteren zu metalliſchem Golde; die frei werdende Feuerluft vereinige ſich mit dem Phlogiſton des flüchtigen Alkali's, und bilde damit Wärme und Licht; die verdorbene Luft des flüchtigen Alkali's werde frei. Er ſagt noch: »ich glaube auch, daß bei dem Knallgolde mehr Alkali volatile vorhanden, als von der Feuerluft zerſtöhret werden kann«.

Die Anſicht von Bergman und Scheele über die Zuſammenſetzung des Knallgoldes wurde von den Antiphlogiſtikern, in ihre Sprache überſetzt, angenommen; ſchon bei der erſten Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) wurde dies Präparat als oxide d'or ammoniacal bezeichnet. Die anderen Reſultate von Bergman's und Scheele's Unterſuchungen hier mitzutheilen, erſcheint um ſo unnöthiger, als ſie noch jetzt in den vollſtändigeren Lehrbüchern der Chemie angeführt werden; ebenſo wenig iſt hier auf die neuere Unterſuchung Dumas' (1830) und die von dieſem Gelehrten ausgeſprochenen Anſichten über die Conſtitution des Knallgoldes einzugehen.

Daß bei dem Fällen der Goldſolution mit überſchüſſigem Ammoniak ſich Gold auflöſt, wurde durch Marggraf (1745) bekannt.

Löslichkeit des Goldes in Schwefelleber. Glauber ſagt in ſeinem Tractat de natura salium (1658), ſein sal mirabile (ſchwefelſaures Natron) ſolvire (in der Hitze) alle Metalle, und auch die Kohlen. Es iſt wahrſcheinlich, daß er es erſt mit Kohle behandelte, alſo Schwefelleber darſtellte, und daß er in dieſer auch das Gold auflöſte; was er in dieſer Schrift als vitriolum Solis, sal aureum mirificum oder liquorem aurificum bezeichnet, ſcheint eine Auflöſung des Goldes in Schwefelleber geweſen zu ſein. Beſtimmt kannte dieſe Stahl, deſſen Observationes chymico-physico-medicae von 1698 die Behauptung enthalten, Moſes habe das güldene Kalb mit Alkali und Schwefel verbrannt, und es in der Auflöſung dieſer goldhaltenden Schwefelleber den Iſraeliten zu trinken gegeben.

Rubinglas und Goldpurpur. Die Alchemiſten ſetzten jederzeit das Gold mit rother Färbung in Beziehung; das Gold ſei tinctura rubedinis, meint Geber, und Baſilius

Rubinglas und Goldpurpur.

Valentinus spricht viel von dem Purpurmantel des Goldes *). Aber es liegt nichts vor, was veranlassen könnte, diese vagen Andeutungen speciell auf die Färbung des Glases durch Gold zu beziehen. Doch mögen solche Aussprüche mit veranlaßt haben, daß Libavius, noch auf andere Bemerkungen gestützt, behauptete, mit Goldauflösung könne wohl das Glas rubinroth gefärbt werden. In seiner Alchymia (welche zuerst 1595 erschien) sagt er: Rubini frequentes sunt circa montem piniferum, ubi et auri venae. Consentaneum est principia auri ibi degenerare in hanc gemmam. Ex tinctura auri rubea in liquorem seu oleum soluta, et crystalli liquore potissimum, non incommode fieri posse judicaverim. Uebrigens schreibt Libavius hier für die Bereitung mehrerer Edelsteine den Zusatz von Gold vor: Topasius conflatur ex croco Martis, minio et massa, additis auri foliis. — Hyacinthus ex coralio, massa et auri foliis, — Hyacinthus fit ex utraque (mistura) Martis et terrea Solis, u. a. — Neri, welcher gleichzeitig mit Libavius lebte (als sein Todesjahr wird 1614 angegeben), dessen Schrift de arte vitraria aber erst später gedruckt wurde, schrieb darin vor, die Lösung des Goldes in Königswasser abzudampfen, und den purpurfarbigen Rückstand mit dem Glase zu mischen. Glauber sagt in seiner Beschreibung des Menstrui universalis (1653), er habe einmal einen Goldkalk in einem Tiegel schmelzen wollen, und einigen Fluß, von Salzen gemacht, zugesetzt; »bei dem Ausgießen habe ich den Fluß blutroth gefunden, da er doch nur von weißen Salien gemacht war, und von der Anima auri,

*) Solche Stellen, die ganz allgemein gehalten sind, dürfen nur mit der größten Vorsicht auf etwas Specielles bezogen werden; so die folgende, welcher man wohl den Sinn unterlegen könnte, daß der Niederschlag aus einer Goldsolution eine sehr stark tingirende Kraft auf Glas habe. Wo Basilius Valentinus, in seinem letzten Testament, »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er, der Purpurmantel des Königs und sulphur solis seien dasselbe; und von der so bezeichneten Substanz spricht er in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen«: »Also wer da unsern unverbrennlichen Schwefel aller Weisen bereiten will, der nehme zuvor Achtung für sich, daß er unsern Schwefel suche in einem, da er unverbrennlich innen ist: welches nicht geschehen kann, es habe denn das versalzene Meer den Leichnam verschlungen, und auch ganz und gar wieder von sich ausgeworfen; alsdann erhöhe ihn in seinem Grad, auf daß er alle anderen Sternen des Himmels in seiner Klarheit weit übertreffe, und in seinem Wesen so blutreich worden wie der Pelican, wenn er sich in seine Brust verwundet, alsdann ohne Kränkung seines Leibes seiner Jungen viel ernehret, und von seinem Blute speisen kann«.

Rubinglas und Goldpurpur.

die er an ſich gezogen, ſich gefärbet«. In ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) ſagt er, wenn man Goldſolution mit Kieſelfeuchtigkeit fälle, ſo werde der Niederſchlag (Goldoxyd, Kieſelerde und anhängende Kieſelfeuchtigkeit) bei dem Glühen ſchön purpurfarbig, verliere aber dieſe Farbe bei längerem Erhitzen. Ebendaſelbſt ſchreibt er vor, dieſen Niederſchlag mit liquor silicum (Kieſelfeuchtigkeit) vermiſcht zu ſchmelzen, »daß der liquor mit dem Goldkalk flieſſe als Waſſer, und erhalte ſolches ſo lang im Fluſſ, bis daß der liquor und Goldkalk zuſammen einem durchſichtigen ſchönen Rubin gleich worden ſei«. In dem IV. Theile derſelben Schrift, wo er von der Nachahmung der Edelſteine handelt, ſagt er aber, der Niederſchlag der Goldſolution mittelſt Kieſelfeuchtigkeit färbe das Glas zu Saphir; »ſo man aber des Goldes, welches mit Regulo Martis Nitroso in einen ſolvirlichen Rubin geſchmolzen iſt, zu unc. j.« (des Glasſatzes) »drei, vier, fünff oder ſechs Granen nimbt, werden über die Maſſen ſchöne Rubinen daraus«. Ebenſo erwähnt Tachenius in ſeinem Tractat de morborum principe (1668), daß Knallgold mit Glas geſchmolzen dieſem eine Purpurfarbe mittheile; und Boyle in ſeinen Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies (1684), daß ſich der Boden eines Glaskolbens, in welchem er Goldamalgam erhitzt hatte, rubinroth gefärbt habe. In den Schriften der deutſchen Naturforſcher von 1678 finden ſich dagegen Beobachtungen von Frieben, nach welchen das Gold dem Glaſe bald eine Gold-, bald eine Amethyſtfarbe mittheile.

Mehr Aufmerkſamkeit ſchenkte man der Färbung des Glaſes durch Gold, nachdem man das letztere in der Geſtalt von Goldpurpur zu gewinnen und dem Glaſe zuzuſetzen gelernt hatte. Die erſte Erwähnung dieſes Präparates, daß Goldlöſung durch Zinn niedergeſchlagen werde, findet ſich in dem IV. Theile von Glauber's Schrift »Teutſchlands Wolfarth« (1659). Die Niederſchlagung des Goldes aus ſeiner Löſung durch Zinnſolution kannte Andreas Caſſius (welcher 1632 zu Leyden promovirte und ſpäter als Arzt in Hamburg lebte); dieſer ſelbſt ſchrieb Nichts über die Bereitung des Goldpurpurs, welcher nach ihm ſpäter Purpura mineralis Cassii genannt worden iſt; wohl aber ſein gleichnamiger Sohn (welcher Arzt zu Lübeck war) in einer Schrift: De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata (1685), aber ſehr kurz (Est tamen modus, qui hactenus secretior fuit, quo, per singularem auri mediante

liquore Jovis praecipitationem, sulphur ejus fixum eleganter extravertitur). Schon früher (1684) schrieb Joh. Christ. Orschall (welcher eine Zeitlang in hessischen Diensten als Bergbeamter stand und vielerlei Schicksale hatte) in seinem Tractat: »Sol sine veste oder dreißig Experimenta dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, daß er von Cassius gelernt habe, das Gold mit dem Zinn niederzuschlagen, und daß dieser mit dem dadurch gefärbten Rubinglas gehandelt habe. Rubinglas und Goldpurpur.

Schon vor der Veröffentlichung dieser Schriften scheint sich Kunkel mit der Färbung des Glases durch Gold beschäftigt zu haben. In seiner Ars vitraria (welche zuerst 1679 erschien) sagt er: »Ich kann das feinste Roth machen, weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet und eine sehr rare Sache ist, also wird es mich niemand verdenken, daß ich es für diesmal nicht gemein mache«. Zu derselben Zeit (1679) trat er in die Dienste des Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg, welcher sich für die Anfertigung des Rubinglases so sehr interessirte, daß er 1600 Dukaten zu dieser Arbeit hergab. In der That verfertigte Kunkel nun auch viel davon, und erzählt in seinem Laboratorio chymico viele Specialitäten darüber, von einzelnen dargestellten Gefäßen u. s. w. Ueber den Antheil, welchen er an der Erfindung hat, sagt er: »Es war ein Doctor Medicinae, mit Namen Cassius, der erfand die Praecipitationem Solis cum Jove, worzu vielleicht Glauber mag Anlaß gegeben haben, solches stelle ich dahin. Dieser jetzt bemeldte Doctor Cassius versuchte es ins Glaß zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glaß formiren, oder wenn es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein curioser Mann, bei den Glaß-Lampen-Blasern observiret haben, daß offt durch Malaxirung in der Flammen der Lampen eine Couleur anders wird, als sie sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen, und also die schönste Rubin-Couleur gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die Composition zu treffen und zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiß ich am besten.« Uebrigens ist die von Mehreren ausgesprochene Behauptung unrichtig, Kunkel habe nicht selbst angegeben, mit welchem Goldpräparat er das Glas färbe. Denn in dem (freilich erst nach seinem Tode publicirten, aber doch offenbar von ihm für den Druck ausgearbeiteten) Laboratorio chymico sagt er, wo er von dem Zinn handelt, dessen Auflösung in Königs-

wasser er beschreibt: »Mit dieser Solution wird das Gold so schön von Farbe praecipitiret, daß es schöner nicht sein kann, dadurch das Krystall-Glaß die schönste Rubinfarbe erlanget«. Außerdem bemerkt er noch an einer andern Stelle derselben Schrift: »Es hat mit diesem Rubinglase die Art, daß wenn das ☉« (Gold) »anfänglich darunter schmelzet, es wie ein Krystall aus dem Feuer kommt, und erst hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müsse«.

Oxyde des Goldes. Aus viel neuerer Zeit als die bisher besprochenen Verbindungen des Goldes datirt die Kenntniß seiner Oxyde. Was in früherer Zeit als Goldkalk benannt wurde, war meist nur fein zertheiltes metallisches Gold; Bergman zuerst behauptete, der aus Goldsolution mit fixen Alkalien entstehende Niederschlag sei Gold, welches seines Phlogistons beraubt, nach der neueren Ausdrucksweise also mit Sauerstoff vereinigt, sei. Besser lehrten Proust 1806 und Oberkampf 1811 das Goldoxyd kennen (letzterer auch zuerst das Schwefelgold); Berzelius entdeckte 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür.

Platin. Ueber kein Metall, in Beziehung auf die Zeit, wo es zuerst bekannt war, sind so gewagte Behauptungen aufgestellt worden, als über das Platin. In dem vorhergehenden Jahrhundert, bald nachdem das Platin allgemeiner bekannt geworden war, wurde behauptet, der metallische Körper, welchen die Alten als Elektrum bezeichneten (vergl. Seite 206), sei Platin gewesen; in dem jetzigen, noch vor ganz kurzer Zeit, wurde diese Hypothese vertheidigt, und zudem die Ansicht ausgesprochen, auch was bei den Griechen als Kassiteros (vergl. Seite 126) bezeichnet wurde, sei Platin gewesen. Den Römern soll, nach einer in neuerer Zeit aufgestellten Behauptung, das Platin bekannt gewesen sein, und man hat sich dabei auf Plinius gestützt, welcher bei der Besprechung des Zinns sich so ausdrückt: Certum est, (plumbum album, Zinn) in Lusitania gigni, et in Gallaecia: summa tellure arenosa et coloris nigri; pondere tantum ea deprehenditur. Interveniunt et minuti calculi, maxime torrentibus siccatis. Lavant eas arenas metallici, et quod subsidit, coquunt in fornacibus. »Invenitur et in aurariis metallis, quae aluta vocant; aqua immissa eluente calculos nigros

paulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in calathis (Waſchkörben), in quibus aurum colligitur, remanent cum eo«; postea caminis separantur, conflatique in album plumbum resolvuntur *). Es kann einige Entſchuldigung finden, wenn ein Hiſtoriker bei der Benutzung älterer Schriften vielleicht einmal eine falſche Folgerung aus einer Stelle zieht, weil er dieſe nicht in dem ganz vollſtändigen Zuſammenhang aufgefaßt hat, aber es iſt doch etwas leichtſinnig, wenn man (wie dies geſchehen iſt) die oben mit Anführungszeichen abgegrenzte Stelle anführt, um zu beweiſen, die Alten haben das Platin gekannt; wenn man ſagt, nur Platin könne der Körper ſein, welchem hier gleiches ſpecifiſches Gewicht wie dem Golde zugeſchrieben werde. Es iſt leichtſinnig, dieſe Behauptung aufzuſtellen, weil die oberflächlichſte wie die gründlichſte Betrachtung zeigt, daß Plinius hier nur ſagen wollte, das Zinnerz ſetze ſich wie Gold, und wenn es mit dieſem zuſammen vorkomme, mit dieſem, bei dem Waſchen ab; unverantwortlich iſt es aber, die gleich nachfolgende Ausſage Plinius' (welche jene Behauptung von vornherein widerlegt): man ſchmelze dieſes vermeintliche Platin in Oefen zu Zinn, zu überſehen oder zu verſchweigen. Leichtſinnig iſt es auch, eine ungefähre Angabe Plinius' über die Schwere eines Körpers für eine Dichtigkeitsbeſtimmung, aus der ſich etwas folgern laſſe, zu halten; welche Kenntniſſe Plinius über das ſpecifiſche Gewicht der Metalle, und des Goldes namentlich, hatte, geht genügend daraus hervor, daß er dem Blei eine größere Schwere als dem Golde zuſchrieb (Nec pondere, aut facilitate materiae [vergl. Seite 205], praelatum est [aurum] ceteris metallis, quum cedat per utrumque plumbo, ſagt er bei der Unterſuchung, weshalb man das Gold ſo hoch ſchätze).

Platin.

So ſehr alt iſt alſo die Bekanntſchaft des Platins, nach unſerem jetzigen Wiſſen, nicht. Aber im 16. Jahrhundert ſcheint man es doch ſchon beachtet zu haben. Julius Cäſar Scaliger (welcher 1558 ſtarb) be-

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

*) Postea separantur, caminisque conflati in album plumbum resolvuntur, nach einer andern und, wie Schubarth zuerſt erinnert hat, wohl richtigeren Lesart. Dieſer Gelehrte hat gegen die Anſicht, den Alten ſei das Platin unter der Bezeichnung als plumbum album bekannt geweſen, dieſelben Gründe geltend gemacht, welche oben angeführt ſind. In der Uebereinſtimmung ſeines Urtheils mit meiner Widerlegung ſcheint mir eine Beſtätigung der Richtigkeit derſelben zu liegen, und ich laſſe ſie hier ſtehen, wie ich ſie früher, unabhängig von Schubarth's Arbeit, niederſchrieb.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

kämpfte in ſeinen Exercitationibus exotericis de subtilitate den Cardanus, und auch die von dieſem über die Metalle geäußerten Anſichten: Metallum, inquis, est quod liquescere potest; et cum redit, durum manet. Hiernach wäre aber das Queckſilber kein Metall. Praeterea scito, in fundu-ribus qui tractus est inter Mexicum et Dariem, fodinas esse orichalci, quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit. Adhaec non omnibus metallis verbum liquescere videmus convenire. Die Unſchmelzbarkeit eines metalliſchen Körpers, welcher aus den Bergwerken von Darien komme, ſtehe alſo dem im Wege, daß man alle Metalle als ſchmelzbar definiren dürfe. Bedenkt man nun, daß ſich in der Nähe von Darien (in den Provinzen Antioquia und Choko in Neu-Granada, und älteren Autoritäten zufolge bei Carthagena, welches an dem Meerbuſen von Darien liegt) Platin reichlich findet, ſo ſcheint es wahrſcheinlich, daß der von Scaliger angeführte Körper Platin geweſen ſei.

Erſt zweihundert Jahre ſpäter wurde wieder auf das Platin geachtet, aber dann beſchäftigten ſich auch die Chemiker andauernd mit ihm. Der ſpaniſche Gelehrte Don Antonio de Ulloa, welcher an der franzöſiſchen Expedition zu einer Gradmeſſung unter dem Aequator, womit Bouguer und Condamine 1735 beauftragt wurden, Theil nahm, erwähnt dieſes Metalls, in ſeiner 1748 erſchienenen Relacion historica del Viage a la America meridional, als eines unbearbeitbaren metalliſchen Steines, welcher ſogar verhindere, daß man die Golderze nützen könne, wenn er ſich darin in zu großer Menge finde. — Als ein eigenthümliches Metall beſchrieb es zuerſt Watſon, in den Philosophical Transactions für 1750; er giebt an, er habe es etwa neun Jahre früher von einem Engländer Charles Wood erhalten, der einige Proben davon, die aus Carthagena nach Jamaika gekommen ſeien, von da nach England gebracht habe. Watſon nannte das Platin ein Halbmetall. — Zunächſt lieferte Scheffer eine genauere chemiſche Unterſuchung deſſelben, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752; der Ueberſchrift nach handelt ſie »von dem weißen Gold, oder ſiebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt« (Platina iſt das Diminutiv von Plata, der ſpaniſchen Bezeichnung für Silber; der Beinamen del Pinto wurde ihr gegeben, weil man zuerſt auf ihr Vorkommen im Goldſande des Fluſſes Pinto achtete). Scheffer beſchrieb die Unlöslichkeit des Platins in Scheidewaſſer und ſeine Löslichkeit in Königswaſſer, auch daß es aus dieſer

Lösung durch Queckſilber gefällt werde; er gab an, daß es für ſich in dem ſtärkſten Ofenfeuer unſchmelzbar, aber mit anderen Metallen legirbar ſei, und daß es mit der Beihülfe von Arſenik geſchmolzen werden könne. Er erklärte den neuen Körper für ein wahres und edles Metall, und glaubte, ſeiner Unveränderlichkeit an der Luft wegen eigne er ſich vorzüglich zu Spiegeln für Teleſkope. — In den Philosophical Transactions für 1753 wurde eine Reihe von Arbeiten über das Platin von Lewis veröffentlicht, welche übrigens, den dabei gegebenen Nachrichten zufolge, erſt im Jahre 1754 der Royal Society mitgetheilt wurden; ſeine Verſuche gingen auf die Unſchmelzbarkeit des Platins, ſein Verhalten zu Säuren, die Präcipitation ſeiner Löſung durch flüchtiges Alkali (es iſt angegeben, es bilde ſich ein rothes Pulver, welches bei wiederholter Behandlung mit Waſſer ſich darin löslich zeige und einer großen Quantität deſſelben eine gelbe Farbe mittheile, und welches erhitzt ſchwärzlich werde) und durch andere Metalle, und ſeine Legirbarkeit mit anderen Metallen; daß Arſenik es leichtflüſſiger macht, erwähnte er nicht. — In den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erſchien Marggraf's Unterſuchung des Platins, welche viele Verſuche über das Verhalten dieſes Metalls und ſeiner Löſung zu einer Menge von Subſtanzen enthält; ich halte keines der Reſultate für bedeutend genug, daß es hier ſpecieller anzuführen ſei, mit Ausnahme der für die Analyſe wichtig gewordenen, und von Marggraf als ſonderbar hervorgehobenen Wahrnehmung, daß die Platinſolution mit den Laugenſalzen im Allgemeinen einen orangegelben Niederſchlag gebe, außer mit dem Mineralalkali, mit welchem vermiſcht die Auflöſung klar bleibe. — Macquer's und Baumé's gemeinſchaftliche Abhandlung über das Platin, welche die Schriften der Pariſer Akademie für 1758 enthalten, brachte nichts Neues, außer daß ſich dieſes Metall in dem Focus eines ſtarken Brennſpiegels ſchmelzen laſſe. Außerdem enthält dieſe Abhandlung eine Nachricht, welche erklärt, weshalb das Platin früher ſo ſelten war; die ſpaniſche Regierung hatte verboten, es in den Handel zu bringen (die Urſache war, daß das Gold mit verhältnißmäßig viel Platin verſetzt werden kann, ohne daß ſich die Farbe bemerklich ändert, was zu Verfälſchungen benutzt wurde). — Cronſtedt, welcher in den Schriften der ſchwediſchen Akademie für 1764 einige Verſuche über das Platin veröffentlichte, beſtätigte Scheffer's Angabe, daß es durch Arſenik ſchmelzbar werde. — Reichhaltiger an neuen Beobachtungen war Bergman's Unterſuchung über dieſen Gegenſtand, welche in den Schrif-

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

ten derſelben Akademie für 1777 enthalten iſt. Er berichtigte Marggraf's Angaben über das Verhalten der Platinlöſung zu Laugenſalzen dahin, daß Kali und Ammoniak ſchon in geringer Menge mit der (ſauren) Löſung einen Niederſchlag hervorbringen, während reines Natron erſt in größerer Quantität zugeſetzt einen Niederſchlag gebe, der im ſiedenden Waſſer unlöslich ſei; doch bleibe die Flüſſigkeit über dem Niederſchlage immer gelb. Den Präcipitat mit Ammoniak (Platinſalmiak) oder Kali (Platinchlorid-Chlorkalium) beſchrieb er als ein rothes kryſtalliniſches Pulver, welches bei allmäliger Entſtehung oktaëdriſche Kryſtalle zeige; manchmal entſtehen nach ihm auch eben ſolche durchſichtige Kryſtalle von hochgelber Farbe. Er wußte, daß Platinlöſung durch Kalkwaſſer (im Sonnenlicht) gefällt wird. Den Niederſchlag aus der Platinlöſung mit Salmiak ſcheint er für verſchieden von dem mit (wenigem) Ammoniak erhaltenen angeſehen zu haben; er beſchreibt den erſteren als aus dunkelrothen oktaëdriſchen Kryſtallen beſtehend, und meint, er ſei ein dreifaches Salz, welches die Beſtandtheile des Salmiaks nebſt Platin enthalte; er führt an, dieſer Niederſchlag entſtehe auch aus Platinſolution mit ſchwefelſaurem oder ſalpeterſaurem Ammoniak. Er erklärte ſich endlich gegen Diejenigen, welche das Platin nicht für ein eigenthümliches Metall, ſondern (wie namentlich Buffon 1774) für eine natürliche Legirung von Gold und Eiſen hielten. — Beſonders ämſig unterſuchte aber das Platin der (1787 geſtorbene) Graf von Sickingen, um 1772, welcher damals als kurpfälziſcher Geſandter zu Paris lebte. Er ſcheint die Schweißbarkeit des Platins zuerſt dargethan zu haben; er ſtellte Platinblech und Platindraht dar. Er gab bereits an, daß das mit Silber vereinigte Platin ſich in Salpeterſäure mit dem erſteren auflöſe (auf dieſelbe Erſcheinung machte auch Tillet in den Schriften der Pariſer Akademie für 1779, welche aber erſt 1782 publicirt wurden, aufmerkſam).

Seine Verſuche wurden 1778 der franzöſiſchen Akademie mitgetheilt, und ſollten in den Abhandlungen auswärtiger Gelehrten veröffentlicht werden; dies verzögerte ſich aber, und in der Zwiſchenzeit publicirten andere Sickingen's Entdeckungen als ihr Eigenthum; ſo verſicherte Crell, der mit dieſem in Correſpondenz ſtand, der Graf von Milly habe Sickingen's Methode, den Niederſchlag aus Platinlöſung mit Salmiak zu glühen und zu dehnbarem Platin zuſammenzuhämmern, in einer angeblich eigenen Abhandlung der Geſellſchaft der Wiſſenſchaften zu Madrit vorgelegt. 1782 erſchienen die Unterſuchungen Sickingen's im Deutſchen, unter dem Titel:

„Verſuche über die Platina“. — Es ſind dieſes die wichtigſten Arbeiten über das Platin, welche im vorigen Jahrhundert veröffentlicht wurden. Sie waren ſämmtlich mit amerikaniſchem Platin angeſtellt. Am Ural bemerkte man ſeit 1819 in den Goldwäſchereien Körner eines weißen Metalls, deſſen Natur unbekannt war; 1823 entdeckte man Platin in ihnen. — Aus den neueren Unterſuchungen über das Platin iſt weiter unten nur der Wirkung dieſes Metalls auf Weingeiſtdämpfe, Waſſerſtoff u. a. zu erwähnen.

Bearbeitung des Platins.

Die Bearbeitung des Platins, namentlich die Kunſt, Gefäße daraus zu bereiten, machte nur ſehr langſame Fortſchritte. Achard beſchrieb 1784, daß der aus Platin und Arſenik zuſammengeſchmolzene Körper den Arſenik bei dem Glühen fahren läßt, und daß ſchmiedbares Platin zurückbleibt; er ſtellte damals bereits einen, wohl den erſten, Platintiegel dar. Derſelben Methode bediente man ſich ſeit 1787 zu Paris, wo Chabanneau und Jeanetty ſich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Doch ergaben ſich bei dieſer Methode mancherlei Nachtheile; als noch weniger praktiſch erwieſen ſich andere Vorſchläge, dehnbares Platin zu erhalten, wie z. B. B. Pelletier's (1789), das Platin durch Zuſatz von Phosphor zu ſchmelzen und den letzteren dann zu verjagen, und des Grafen Muſſin-Puſchkin (1800), Platinamalgam unter ſtarkem Druck durch Hitze zu zerſetzen. Auch gehörten Platingeräthſchaften noch lange bei den Chemikern zu den Seltenheiten. So konnten V. Roſe d. J. und Karſten zu Berlin, als ſie 1801 die Angaben von Guyton de Morveau und Deſormes über die Miſchung der Alkalien (vergl. Theil III, Seite 59) prüfen wollten, wegen Mangels an einem Platintiegel nicht zu ſicheren Reſultaten kommen. In dem Anfange dieſes Jahrhunderts beſchäftigte ſich Wollaſton mit der Darſtellung reinen, ſchmiedebaren Platins, hielt aber ſein Verfahren, aus welchem er reichliche Einkünfte zog, lange geheim. Es iſt möglich, daß dieſes Verfahren ſich eigentlich auf die Angaben ſtützte, welche Knight in London ſchon 1800 veröffentlichte; um Platin dehnbar zu machen, ſchrieb dieſer nämlich vor, das rohe Platin aufzulöſen, mit Salmiak zu fällen, den getrockneten Niederſchlag in eine koniſche Form von Tiegelmaſſe einzuſtampfen, ihn darin zum Glühen zu erhitzen und mittelſt eines Stempels von derſelben Maſſe zuſammenzudrücken; man erhalte das Platin als eine zuſammenhängende Metallmaſſe, die weiter bearbeitet werden könne. Eine ähnliche Methode beſchrieb Barruel 1822; es ſollte nach dieſer das Platinpulver erſt in einem Tiegel zuſammengedrückt und geglüht, und dann in einer Stahl-

form stark gepreßt werden. Wollaston selbst veröffentlichte sein Verfahren erst 1828.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

H. Davy theilte der Royal Society zu London im Januar 1817 mit, daß in Gemengen aus Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft mit Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem oder Cyangas oder mit Blausäure-, Weingeist-, Aether- oder Terpenthinöldampf Platindraht (oder Blech), welcher, nicht bis zum Glühen erhitzt, hineingethan wird, erglüht, und daß das Gasgemenge dabei langsam, und in einigen Fällen selbst rasch, verbrennt; unter den anderen Metallen fand er nur an dem Palladium ähnliche Wirksamkeit. Erman in Berlin zeigte 1818, daß feiner Platindraht, um diese Erscheinung in den Gasgemengen hervorzubringen, vorher nur auf 50 bis 51° erwärmt zu werden braucht. Edmund Davy (Professor der Chemie in Dublin) entdeckte 1820, daß der Körper, welcher durch Fällen einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Salpetersäure, Abdampfen und Kochen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wird, mit Weingeist befeuchtet an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Döbereiner *) fand 1822, daß der Rückstand von der Erhitzung des Platinsalmiaks, schwach erwärmt und mit Alkohol an der Luft in Berührung gebracht, dieselbe Erscheinung zeigt, und 1823,

*) Johann Wolfgang Döbereiner wurde 1780 zu Hof geboren. Er widmete sich der Pharmacie, welche er von seinem funfzehnten Jahre an zu Münchberg erlernte und von 1799 an in Karlsruhe und Straßburg ausübte; an diesen letzteren Orten studirte er auch mit Eifer die Grundlagen und Hülfswissenschaften der Pharmacie. 1803 unternahm er ein mercantilisches Geschäft, welches er aber 1805 wieder aufgab, um sich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Für diese Wissenschaft wurde er 1810, nach Göttling's Tode, an der Universität Jena zum Professor ernannt, wo er noch wirkt. Von seinen Schriften nennen wir hier: »Elemente der pharmaceutischen Chemie« (2te Aufl. 1819); »Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie« (3te Aufl. 1826); »Grundriß der allgemeinen Chemie« (3te Aufl. 1826 und Supplement dazu 1837); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit seinem Sohn Fr. Döbereiner seit 1840); »Zur pneumatischen Chemie« (5 Bände, 1821—1825); »Zur Gährungschemie« (1822); »Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins« (1823); »Beiträge zur physikalischen Chemie« (3 Hefte, 1824—1836); »Zur Chemie des Platins« (1836). Außerdem ist er der Verfasser vieler Abhandlungen, die in wissenschaftlichen Zeitschriften, namentlich in Gehlen's und in Schweigger's Journalen, erschienen.

daß fein zertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Was die Wissenschaft und was das praktische Leben dieser Entdeckung zu danken hat, ist bekannt; mit der Anwendung dieser Entdeckung zu der so verbreiteten Zündlampe beschenkte Döbereiner die Mitwelt, während sonst oft ungleich weniger wichtige praktische Anwendung wissenschaftlicher Entdeckungen (man erinnere sich z. B. der Erfindung des jetzt fast vergessenen Kaleidoskops durch Brewster) als Privatspeculation zur Erwerbung von Reichthümern genutzt worden ist. — Die Umstände, unter welchen das Platin solche Wirksamkeit zeigt, und welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt, untersuchten besonders vollständig Thénard und Dulong, noch 1823.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

Ueber die, in die neuere Zeit fallende, Erkenntniß der anderen mit dem Platin vorkommenden Metalle mögen nur einige kürzere Angaben hinsichtlich der ersten Entdeckung derselben hier Platz finden. Unter ihnen wurde zuerst das Palladium bekannt. Im Jahre 1803 wurde zu London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, mit der Nachricht, ein neues Metall, Palladium, sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Chenevix *) glaubte, wegen der ungewöhnlichen Art der Ankündigung, es stecke eine Betrügerei dahinter; er brachte den ganzen Vorrath des neuen Körpers an sich, untersuchte ihn mit der vorgefaßten Meinung, er müsse eine Legirung von bekannten Metallen sein, und glaubte aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, er sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Diese Versuche und seine angebliche Methode, wie man sogenanntes Palla-

Palladium.

*) Richard Chenevix, ein Irländer, war während der Schreckenszeit in Paris, und wurde hier, in Gesellschaft mit einigen französischen Chemikern, in das Gefängniß geworfen. In der Unterhaltung mit diesen erwachte bei ihm Neigung zur Chemie, und nach seiner Freilassung machte er sich bald als fleißiger Analytiker bekannt. Viele Feinde zog er sich im Anfange dieses Jahrhunderts in Deutschland dadurch zu, daß er den damals herrschenden naturphilosophischen Ansichten schroff entgegentrat. In Folge des oben erzählten Vorfalles wandte er sich ganz von der Chemie ab. — Seine Untersuchungen veröffentlichte er in den Philosophical Transactions, Tillock's Philosophical Magazin, Nicholson's Journal, den Annales de Chimie und anderen Zeitschriften. Seine Remarks upon chemical nomenclature erschienen 1802.

Palladium. dium darstellen könne, legte er der Royal Society zu London vor, wo sie Wollaston, als Secretär der Gesellschaft, vorlas; sodann wurde die Abhandlung auch in den Philosophical Transactions abgedruckt. Gleich nachher wurde ein anderes anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, worin eine bedeutende Prämie dem versprochen wurde, welcher nach Chenevix' Vorschrift oder nach irgend einer anderen Methode Einen Gran Palladium künstlich darstelle. Niemand meldete sich; auch versuchten Val. Rose d. J., Gehlen, Trommsdorff und Richter vergebens, auf dem von Chenevix vorgeschriebenen Wege einen Körper, der die für das Palladium angegebenen Eigenschaften habe, darzustellen. 1804 veröffentlichte Wollaston, daß er das Palladium entdeckt habe, und beschrieb das Verfahren, wie es aus dem Platinerz auszuziehen sei. — Der Name ist von dem durch Olbers 1802 entdeckten und als Pallas bezeichneten Planeten entlehnt.

Rhodium. Als Wollaston *) sich als Entdecker des Palladiums nannte (1804), kündigte er zugleich an, daß noch ein neues Metall in dem rohen Platinerz enthalten sei, das Rhodium. Diesen Namen wählte er dafür (nach dem griechischen Worte ῥοδόεις, rosig), weil die sauren Lösungen desselben in der Regel rosenroth sind.

Iridium und Osmium. Smithson Tennant **) entdeckte 1802 an dem Rückstande, welcher bei Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswasser bleibt, beson-

---

*) William Hyde Wollaston, der Sohn eines Geistlichen zu Chiselhurst, war 1766 geboren. Er studirte die Arzneikunde zu Cambridge und London, und promovirte an der ersteren Universität. Dann practicirte er einige Jahre zu Bury St. Edmunds und später zu London. Hier meldete er sich zu einer Stelle, welche an dem St. George's Hospital erledigt war; da ihm ein anderer, seiner Ansicht nach weniger Befähigter, vorgezogen wurde, gab er die Medicin ganz auf, und beschäftigte sich nun vorzugsweise mit Physik und Chemie. 1793 wurde er zum Mitgliede der Royal Society und später zum Secretär dieser Anstalt ernannt. Er starb im Anfange des Jahres 1829, nach längerem schmerzhaften Krankenlager. — Seine Untersuchungen publicirte er vorzüglich in den Philosophical Transactions seit 1797, und in Thomson's Annals of Philosophy.

**) Smithson Tennant war der Sohn eines englischen Geistlichen, und zu Selby in Yorkshire 1761 geboren. Um Medicin zu studiren, bezog er 1781 die Universität zu Edinburg, wo er unter Black Chemie studirte, und 1782 die zu Cambridge, wo er sich hauptsächlich mit Chemie, Botanik und Mathematik beschäftigte. 1784 bereiste er Dänemark und Schweden und wurde hier mit Scheele bekannt; bald darauf bereiste er Frankreich und die Niederlande.

dere Eigenschaften, die ihn zu der Vermuthung leiteten, er enthalte ein neues Metall. Während er noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, wandte auch Descotils *) diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zu; die Resultate seiner Versuche veröffentlichte dieser 1803. Er fand, daß rohes Platinerz stark geglüht einen blauen Sublimat giebt; daß eine Auflösung von rohem Platin mit Salmiak einen um so braunrotheren Niederschlag giebt, je mehr von dem schwarzen Pulver, welches bei der ersten Einwirkung des Königswassers auf rohes Platin bleibt, in der Lösung enthalten ist. Er zeigte, daß die verschiedene Farbe solcher Niederschläge nicht auf dem Gehalt an verschiedenen Oxydationsstufen des Platins beruhe, sondern daß in ihnen verschiedene Metalle enthalten seien (das aus dem gelben Salmiakniederschlag reducirte Metall [Platin] löste sich leicht in Königswasser, das aus dem braunrothen reducirte hingegen löste sich nie vollständig in dieser Säure). Als er den braunrothen Salmiakniederschlag glühte, und Sauerstoff darüber leitete, erhielt er einen blauen Sublimat, und das im Rückstand enthaltene Metall war in Königswasser leicht lösliches Platin. Aus mehreren Versuchen der Art zog er den Schluß, die dunkel gefärbten Platinsalze enthalten ein eigenthümliches Metall, welches für sich fast unlöslich, mit Platin vereinigt aber im Königswasser löslich sei, und dessen Oxyde zum Theil flüchtig seien. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Fourcroy und Vauquelin, welche zu gleicher Zeit sich mit diesem Gegenstande beschäftigten; sie behandelten den Rückstand, welchen rohes Platin mit Königswasser digerirt läßt, mit Aetzkali in der Hitze, neutralisirten die gebildete und in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure, und erhielten eine gelbe Flüssigkeit.

Von 1786 bis 1788 lebte er wieder zu Cambridge, von dem letzteren Jahre an längere Zeit zu London. 1792 kam er wieder nach Frankreich und kehrte 1793, nach einer Reise durch Italien und Deutschland, nach London zurück. 1813 wurde er Professor der Chemie an der Universität Cambridge. 1814 besuchte er das südliche Frankreich, und starb 1815 auf der Rückreise zu Boulogne, in Folge eines Sturzes mit dem Pferde. — Seine chemischen Untersuchungen wurden in den Philosophical Transactions, von 1791 an, veröffentlicht.

*) Hippolyte Victor Collet-Descotils war 1773 zu Caën geboren. Er bestimmte sich für das Bergwesen, studirte Chemie unter Vauquelin, begleitete 1798 die französische Expedition nach Aegypten, und war dort Mitglied des Institut d'Egypte. Nach seiner Zurückkunft nach Frankreich wurde er als Professor der Chemie an der Ecole des mines angestellt. Er starb 1815.

Iridium und Osmium.

Daraus ſtellten ſie ein Metall dar, welches ſich nur äußerſt ſchwierig in Königswaſſer löſte, und deſſen Löſung durch Salmiak nicht niedergeſchlagen wurde. Sie erklärten dieſes Metall für neu, und glaubten, es ertheile mit Platin vereinigt dem Salmiakniederſchlag des letzteren eine dunkle Färbung. Dieſe Reſultate publicirten ſie 1803; im folgenden Jahre veröffentlichten ſie eine ausführlichere Unterſuchung über das neue Metall, und gaben an, es ſei ſpröde, könne zum Theil durch Hitze verflüchtigt werden, ſei faſt unangreifbar ſelbſt durch Königswaſſer, oxydire ſich aber durch Erhitzen mit Aetzkali, u. ſ. w. Sie ſowohl, wie Descotils, glaubten es mit Einem eigenthümlichen Metall zu thun zu haben; bald darauf (noch 1804) zeigte Smithſon Tennant, daß in dem Rückſtande der Einwirkung des Königswaſſers auf rohe Platina zwei neue Metalle ſich befinden, welche er als Osmium (von dem griechiſchen Worte ὀσμή, Geruch, wegen des eigenthümlichen Geruchs ſeines flüchtigen Oxyds) und Iridium (wegen der Verſchiedenheit der Farbe, welche ſeine verſchiedenen Oxyde in der Verbindung mit Salzſäure haben) bezeichnete.

Nach der Entdeckung dieſer einzelnen Metalle bemühte man ſich, Methoden zu entdecken, das rohe Platinerz vollſtändig in ſeine Beſtandtheile zu zerlegen. Unter dieſen Methoden erwarb ſich früher namentlich die von Vauquelin (1813 und 1814) angegebene Geltung; die von Berzelius (1828) vorgeſchriebene, mit deren Aufſtellung er die genaue Unterſuchung des chemiſchen Verhaltens der einzelnen Metalle verband, dient noch jetzt den Chemikern als Richtſchnur.

Beiträge

zur

Geschichte der organischen Chemie.

Digitized by Google

Ueber die Ausbildung der organiſchen Chemie im Allgemeinen.

Einleitung.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organiſchen Verbindungen als vorzugsweiſe der neueſten Zeit angehörig; während längerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Beziehung auf die hierher gehörigen Subſtanzen zuverläſſigere Beobachtungen geſammelt, während über die organiſchen Verbindungen nur unſichere Wahrnehmungen gemacht und ſchwankende Anſichten aufgeſtellt wurden. Oft beſchäftigten ſich die Chemiker hauptſächlich mit Unterſuchungen über unorganiſche Subſtanzen; doch würde man ſehr irren, wollte man behaupten, ſtets habe früher dies Verhältniß zwiſchen organiſcher und unorganiſcher Chemie beſtanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organiſche Chemie der hauptſächlich bearbeitete Theil unſerer Wiſſenſchaft, und öfters ſchon waren Unterſuchungen, die dieſem Theile angehören, maßgebend für die Richtung und die Anſichten der Chemiker überhaupt.

Die chemiſchen Kenntniſſe der Alten, wenn wir die unzuſammenhängenden einzelnen Wahrnehmungen derſelben ſo nennen wollen, waren ſicher in Beziehung auf die organiſchen Verbindungen nicht unvollkommner als in Beziehung auf die unorganiſchen; im Gegentheil knüpfen ſich die Beobachtungen, welche Thatſachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugsweiſe an Gegenſtände der organiſchen Chemie. Die einzige Säure, welche die Alten kannten, war eine organiſche Säure, der Eſſig; eine organiſche Subſtanz, der Galläpfelſaft, war das erſte Reagens, deſſen man ſich bediente; an einem organiſchen Körper, dem Terpenthin, übte man ſich am früheſten in unvollkommenen Deſtillationsverſuchen. Die erſte künſtliche Darſtellung von Salzen geſchah mittelſt einer organiſchen Säure; der Proceß,

Einleitung. dessen genauere Untersuchung später auf einen großen Theil der organischen Chemie ein so helles Licht verbreitet hat, der Verseifungsproceß, wurde schon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organischer Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Untersuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Essig, Farbestoffe verschiedener Art; von den wichtigeren chemischen Vorgängen, welche die Bildung neuer organischer Körper bedingen, die Weingährung und die Essiggährung, die Destillation für sich (namentlich die Darstellung des Terpenthinöls), die Behandlung fetter Körper mittelst Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganischen Verbindungen einen Vorsprung vor dem der organischen. Die Verbesserung von Darstellungsmethoden, namentlich der Destillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organischer Substanzen (der Weingeist wird isolirt, mehrere ätherische Oele dargestellt, die trockne Destillation organischer Verbindungen, des Weinsteins z. B., zuerst versucht), und auch die Bereitung neuer unorganischer Körper leitet zu der Untersuchung ihres Verhaltens mit organischen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeist ist schon im 13. Jahrhundert der Gegenstand von Versuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemischen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weisen darzustellen — die Alchemisten vorzugsweise mit mineralischen Substanzen arbeiten. — Die Pharmacie, so weit sie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organische Chemie ebenso wenig als die unorganische.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten sich vorzugsweise zwei Richtungen der Chemie: die mediciniſche und die metallurgiſche. Erstere übt einen größeren Einfluß auf unsere Wissenschaft aus, indem die auf sie bezüglichen Ansichten heftiger discutirt werden, öfters wechseln, mehr Kräfte in Bewegung setzen und in weiterem Kreise die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die metallurgische Chemie kommt früher zu bestimmten Resultaten, ihre Erkenntniß schließt sich früher ab. Während in der metallurgischen Chemie der erste ausgezeichnete Repräsentant (Agricola) auch der ist, dessen Kenntnisse und Ansichten lange auch in den Einzelnheiten fast unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemischen Richtung (Paracelsus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Ansichten von einander aber, so weit diese den chemischen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgischen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweiſe die poſitiven Erfahrungen hervor, beſtimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganiſchen Körpern zu einander. Aus der Iatrochemie gehen vorzugsweiſe theoretiſche Anſichten hervor, und die allgemeinen theoretiſchen Lehren jener Zeit ſtützen ſich hauptſächlich auf Unterſuchungen von organiſchen Subſtanzen und auf die Betrachtungen des chemiſchen Proceſſes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organiſche Subſtanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufſtellung von Anſichten über die chemiſchen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachſen, ſtützt van Helmont ſeine Idee, daß das Waſſer der eigentliche Urſtoff aller Dinge ſei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zuſammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet ſich die Erkenntniß des Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutiſche Chemie, welche durch die iatrochemiſchen Beſtrebungen geſchaffen wurde, macht ſichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wiſſenſchaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptſächlich an den unorganiſchen Subſtanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem ſparſamer waren ſolche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Subſtanzen z. B.) in Beziehung auf die organiſchen Körper; das Beſtreben, aus dieſen die eigentlich wirkſamen Beſtandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu ſolchen Reſultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man dieſe Beſtandtheile nicht ganz iſolirt, ſondern in einer paſſenden arzneilichen Form zu erhalten ſuchte. Doch ging aus dieſem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organiſcher Körper hervor; durch trockne Deſtillation ſtellte man aus der Benzoë die Benzoëſäure, aus dem Bernſtein die Bernſteinſäure, aus dem Holz den Holzeſſig dar; das Aceton ſcheint man ſchon damals erhalten zu haben; die Verſüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeiſt wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker iſolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineraliſchen Subſtanzen machte.

Während des Zeitalters der mediciniſchen Chemie arbeitet alſo die iatrochemiſche Richtung vorzugsweiſe in der Aufſtellung allgemeinerer Anſichten, und berückſichtigt hierbei hauptſächlich das Verhalten organiſcher Subſtanzen zu einander; die metallurgiſch-chemiſche arbeitet hingegen vorzugsweiſe in der Conſtatirung einzelner Thatſachen, und beobachtet faſt ausſchließlich an unorganiſchen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogiſtiſchen

Einleitung. Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgeſteckt iſt, ſieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemiſchen Theorien ein, und es trägt dieſes weſentlich dazu bei, das Intereſſe an der Unterſuchung der organiſchen Körper, deren Betrachtung die Jatrochemiker zu ſo irrigen Reſultaten geleitet hatte, zu ſchwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von ſicheren Beobachtungen die Chemie den metallurgiſchen Scheidekünſtlern verdankt, und dieſes leitet zu der vorzugsweiſen Bearbeitung der mineraliſchen Subſtanzen. Man ſtrebt jetzt, das Verhalten der verſchiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu unterſuchen, aus welchen Beſtandtheilen die Verbindungen zuſammengeſetzt ſind; es iſt natürlich, daß man ſich hauptſächlich mit denjenigen Körpern beſchäftigte, welche weniger leicht veränderlich ſind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyſe durch die Syntheſe beſtätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganiſchen Subſtanzen ein Uebergewicht über das der organiſchen, und wo man ſich mit der Unterſuchung der letzteren noch beſchäftigte, bediente man ſich der Methoden, welche ſich bei den unorganiſchen Verbindungen am beſten bewährt hatten. Die organiſchen Subſtanzen wurden jetzt hauptſächlich ans dem pharmaceutiſchen, weniger aus dem wiſſenſchaftlich chemiſchen Standpunkt (und dann nur nach dem Muſter der Mineralkörper) unterſucht. Das Studium der unorganiſchen Subſtanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau unterſucht, die ganze wiſſenſchaftliche Chemie Fortſchritte machen ließ; bei dem Studium der organiſchen Subſtanzen hatte man immer noch hauptſächlich die Zubereitung pharmaceutiſcher Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung techniſcher Proceſſe, wie z. B. bei den Unterſuchungen über Farbeſtoffe u. a. Selten nur ſind die rein wiſſenſchaftlichen Arbeiten über ſolche Gegenſtände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organiſche Chemie raſchere Fortſchritte zu machen; Scheele's und Bergman's Unterſuchungen brechen hier die Bahn. Viele organiſche Säuren werden als eigenthümliche unterſchieden, und ihre Eigenſchaften und Verſchiedenheiten genauer unterſucht; man lernt natürlich vorkommende organiſche Säuren aus anderen Körpern durch Kunſt darſtellen, wie z. B. die Kleeſäure; die Einwirkung von Salpeterſäure auf noch andere organiſche Körper, die Einwirkung von Schwefelſäure und Braunſtein auf einige derſelben wird unterſucht; ein Zweig der organiſchen Chemie, welcher ſeit den Mißgriffen der Jatrochemiker nur

sparsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle einen genaueren Bearbeiter.

Das Interesse, welches die organischen Verbindungen durch diese Arbeiten erhielten, ließ sie auch von den Antiphlogistikern sogleich und fortwährend untersucht werden, obgleich Lavoisier's Reform der Chemie sich zunächst an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei unorganischen Substanzen knüpfte. Lavoisier selbst suchte — nachdem er erkannt hatte, welche unzerlegbare Substanzen hauptsächlich in die Zusammensetzung organischer Verbindungen eingehen — auch zuerst die quantitative Zusammensetzung für mehrere derselben zu ermitteln; seine Resultate wandte er an zur Erklärung mehrerer der wichtigsten Veränderungen, welche einzelne organische Substanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Essiggährung. Unter den ihm zunächst stehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Vauquelin, welche der organischen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und organisch-chemische Processe (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären suchten. Die Analyse einzelner organischer Substanzen wurde bald durch Gay-Lussac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letztere der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organischen Verbindungen die stöchiometrischen Gesetze gültig sind. Gay-Lussac zeigte 1815, daß sich ein zusammengesetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher verhalten kann. Ein Muster einer vollständigeren und erschöpfenden Untersuchung in der organischen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über die Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Untersuchungsweise gezeigt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit anderen Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, den Körper selbst und seine Veränderungsproducte zu analysiren, das Quantitätsverhältniß der Veränderungsproducte zu bestimmen, und so Controlen für die Analysen und Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Einwirkung anderer Substanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Constitution man demselben beizulegen habe. Es war diese Untersuchungsweise, die Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit diesem und unter einander, durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Arbeiten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die schwierigsten Gegenstände der organischen Chemie zu bearbeiten seien; es war diese Untersuchungsweise, welche erkennen ließ, daß in organischen Verbindungen ein Theil der Elemente unter sich in einer innigeren Verbindung stehen könne, als mit

Einleitung.

den anderen, und welche so die rationelle Constitution der organischen Verbindungen beurtheilen und die Existenz organischer Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organischen Chemie wird nach allen Richtungen durchforscht; den wenigen Beispielen, die man schon früher über die künstliche Erzeugung natürlich vorkommender organischer Substanzen kannte, reiht sich bald eine größere Zahl an; es mögen von diesen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darstellung der künstlichen Ameisensäure (1822), Wöhler's Bereitung des künstlichen Harnstoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organischen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verschiedener Substanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es ist in dieser Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinschaftlich mit Boullay über den Weingeist, und 1834 gemeinschaftlich mit Péligot über den Holzgeist publicirte. — Die Untersuchungsweise, welche sich bei der Erforschung der einfacher zusammengesetzten organischen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animalischen Substanzen anzuwenden versucht; Mulder's *) Forschungen, und die Unter-

*) Gerard Johannes Mulder ist 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen seiner Vaterstadt erhielt er den ersten Unterricht; durch seinen Vater, einen praktischen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Universität zu Utrecht, wo er sich neben der Medicin hauptsächlich mit dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik beschäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ sich als praktischer Arzt in Amsterdam nieder. 1826 verließ er diese Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Physik bei der batavischen Gesellschaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botanischen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine klinische Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angestellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmakologie, neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gedrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Professor der Chemie nach Amsterdam (1832) folgte Mulder nicht; Professor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von seinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832—33, 2 Thle.), und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (seit 1843; deutsche Uebersetzungen seit 1844). Selbstständig erschienen auch mehrere einzelne Vorlesungen von ihm (so 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demselben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

suchungen, welche sich hieran knüpfen, sind hier hervorzuheben, aber weiter auf die Entwickelung einzugehen, in welcher auch dieser Theil der Chemie jetzt begriffen ist, würde über die Grenzen dieser Berichterstattung hinausführen.

Unsere Zeit sieht noch zu, wie sich das Gebiet der organischen Chemie immer mehr erweitert, wie die Untersuchungen in diesem Gebiete immer allgemeinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discussionen über chemische Classification u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine Chemie fundamentale sind, den Resultaten, welche bei den Forschungen über organische Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimmrecht vindicirt wird, und wie die organische Chemie eine immer größere Wichtigkeit für andere Wissenschaften erhält. Aus dem historischen Standpunkte läßt sich somit über diese Ausbreitung des Einflusses der organischen Chemie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die früheren Forschungen und Ansichten ist hier Genaueres mitzutheilen. Wir wollen hier zunächst untersuchen, nach welchen Ansichten man die organischen Substanzen von den unorganischen unterschied; wir haben die früheren Versuche durchzugehen, welche man anstellte, um die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinsichtlich der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) dieser Körper auf die Resultate gestützt wurden, die man bezüglich ihrer empirischen Constitution (der entfernteren Bestandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Eine Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen konnte in der Chemie zu jener Zeit nicht stattfinden, wo die Ausübung derselben lediglich die Darstellung des Steins der Weisen zum Zweck hatte, und wo eine Eintheilung der Scheidekunst nur auf der Unterscheidung der verschiedenen

---

hoogere entwikkeling), welche zum Theil durch Uebersetzung auch bei uns verbreiteter geworden sind. Mulder ist noch der Verfasser zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen; allein von 1833 bis 1836 und mit Wenckebach von 1836 bis 1838 das Natuur- en scheikundig archief; mit Miquel und Wenckebach das Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande; seit 1842 die Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel.

Unterſcheidung der organiſchen und der unorganiſchen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemiſten wird der Eſſig von den Mineralſäuren nicht anders unterſchieden, als dieſe unter ſich; die Darſtellung des Steins der Weiſen verſuchte man in der Bearbeitung mineraliſcher, vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen (vergl. Theil II, Seite 224—233); man hielt alſo die letzteren für nicht weſentlich verſchieden von den erſteren, da doch die Hervorbringung eines mineraliſchen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angeſehen wurde. — Die ſyſtematiſchen Schriftſteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten ſich ebenſo wenig um den Unterſchied der organiſchen Körper von den unorganiſchen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. ſ. f. Solche Operationen konnte man mit mineraliſchen und mit vegetabiliſchen oder animaliſchen Subſtanzen vornehmen; es war von dieſem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgeſondert von den erſteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der mediciniſchen Chemie ließ man die geſammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemiſchen Operationen und in die Lehre von der Darſtellung der chemiſch eigenthümlichen Subſtanzen; ſo geſchah dies z. B. von Libavius in deſſen Alchymia (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem erſteren Abſchnitte war keine Rückſicht auf den Unterſchied zwiſchen organiſchen und unorganiſchen Subſtanzen zu nehmen; in dem zweiten bot ſich ebenſo wenig Anlaß dazu, da man die verſchiedenen chemiſchen Präparate, ohne Rückſicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darſtellung und nach ihren äußeren Eigenſchaften claſſificirte. Unter den Extracten ſtehen die Quinteſſenz aus dem Arſenik (welche durch Bearbeitung deſſelben mit Kochſalz, Kolkothar, Eiſenfeile u. a. dargeſtellt werden ſollte) und die Quinteſſenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeiſt; unter den Oelen ſtehen die Oele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Oele aus den Metallen waren z. B. die Deſtillationsproducte von Salzen derſelben mit organiſchen Säuren [Eſſig] oder leicht zerfließliche Präparate; oleum arsenici wurde z. B. durch ſtarkes Erhitzen von Salpeter mit Arſenik und durch Zerfließenlaſſen bereitet), obgleich Libavius ſelbſt bemerkte, den dickflüſſigen metalliſchen Präparaten komme die Bezeichnung Oel eigentlich nicht zu.

Eine ſyſtematiſche Eintheilung der Chemie in mineraliſche, vegetabiliſche und animaliſche findet ſich erſt in dem Zeitalter der phlogiſtiſchen Theorie;

ſo z. B. gleich im Anfange deſſelben in N. Lemery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieſer, die verſchiedenen Subſtanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte verſteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterſcheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineraliſche, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Mooſe, die Manna und den Honig als vegetabiliſche, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animaliſche mixtes. Um die verſchiedenen chemiſch eigenthümlichen Körper und die chemiſch darzuſtellenden Arzneien zu claſſificiren, beachtet er alſo nur den Urſprung derſelben, nicht die Zuſammenſetzung. Seine Claſſification iſt oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Conſequenz; die Deſtillationsproducte des Bernſteins, als eines Minerals, ſtehen in der Mineralchemie, alle Zerſetzungsproducte des Weinſteins, das Weinſteinöl (zerfloſſenes kohlenſaures Kali) und der vitrioliſirte Weinſtein (ſchwefelſaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Eſſigſäure ſteht unter den vegetabiliſchen Subſtanzen, aber von den eſſigſauren Salzen handelt er, inconſequent, in der Mineralchemie; ebenſo von den Deſtillationsproducten derſelben. In der Thierchemie ſpricht er nur von der Deſtillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang ſeines Werkes ihn zu den vegetabiliſchen Subſtanzen rechnet), und von der Deſtillation des Wachſes.

Unterſcheidung der organiſchen und der unorganiſchen Verbindungen.

Dieſe Art der Unterſcheidung der chemiſchen Verbindungen, lediglich nach ihrem Urſprunge, blieb zunächſt die herrſchende. Die Begründer der phlogiſtiſchen Theorie, Becher und Stahl, ſuchten indeß bereits für die Subſtanzen, welche in den verſchiedenen Naturreichen entſtehen, auch einen Unterſchied in der Zuſammenſetzung nachzuweiſen; ſo meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente ſeien zwar in allen Naturreichen dieſelben, aber in den vegetabiliſchen und animaliſchen Subſtanzen auf eine verwickelte, in den mineraliſchen hingegen auf eine ſehr einfache Art zuſammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zuſammenſetzung der vegetabiliſchen und der animaliſchen Subſtanzen herrſche das wäſſerige und das brennbare Element vor. Daß dieſe beiden Elemente in den organiſchen Subſtanzen enthalten ſind, wies man dadurch nach, daß ſich aus ihnen bei der trocknen Deſtillation Waſſer bildet und Kohle zurückbleibt. Was in den erſten Lehrbüchern der phlogiſtiſchen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zuſammengefaßt wird, begreift

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

vorzugsweise solche Substanzen, die jetzt als organische bezeichnet werden; in Juncker's Conspectus chemiae (1730) werden als solche Substanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabilischen Oele, der Kampher, das thierische Fett, die verschiedenen Arten Kohle u. s. w. zusammengestellt. — Auch Boerhave giebt in seinen Elementis chemiae (1732) für die Substanzen, welche die Chemie zu untersuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Ursprung, ohne die mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen nach einer allgemeinen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu trennen. Die vegetabilischen Säuren findet er nur insofern von den Mineralsäuren unterschieden, als diese letzteren Metalle auflösen können, welche von den ersteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Quecksilber nämlich), und als die vegetabilischen Säuren durch den thierischen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineralischen aber nicht. Macquer unterschied in seinem Dictionnaire de chymie (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung; in allen organischen Substanzen sei das Phlogiston in der Verbindung zu Oel als näherer Bestandtheil enthalten, in den unorganischen nie. Auch die vegetabilischen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an ölartigen Bestandtheilen, und er hielt es für wahrscheinlich, daß die vegetabilischen Säuren in mineralische übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiston, was als Oel in ihnen enthalten sei, entziehen könne. Diese Unterscheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; so behauptete namentlich Bergman in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiston in ölartiger Verbindung vor.

Lavoisier unterschied zuerst die organischen Verbindungen der Zusammensetzung nach richtiger von den unorganischen. In seinem Traité élémentaire de chimie (1789) gab er als Charakter der vegetabilischen Substanzen an, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabilischen Säuren, darauf aufmerksam, daß diese drei Elemente in den vegetabilischen Körpern nicht zu denjenigen Substanzen als näheren Bestandtheilen vereinigt seien, welche man durch Einwirkung chemischer Agentien daraus darstellen könne; in den vegetabilischen Verbindungen sei weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Oel vorhanden, sondern nur die Elemente

derſelben. In den animaliſchen Verbindungen ſeien außerdem noch Stickſtoff und Phosphor als Elemente enthalten.

Unterſcheidung der organiſchen und der unorganiſchen Verbindungen.

Mit der Erkenntniß der eben genannten Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen wurde auch eine beſſere Eintheilung derſelben vorbereitet. Früher war dieſe ohne leitende Regel bald nach den chemiſchen, bald nach den phyſikaliſchen Eigenſchaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balſame, Zucker unterſchieden, ohne einem beſtimmten Eintheilungsprincipe zu folgen. Lavoiſier verſuchte zuerſt, ein ſolches aufzuſtellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyſe und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieſelben Beſtandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoiſier unterſchied die organiſchen Subſtanzen, welche Sauerſtoff enthalten, nach den chemiſchen Eigenſchaften in Säuren und Oxyde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Urſprung auch verſchiedene Zuſammenſetzung verbunden ſei; vegetabiliſche Säuren enthalten Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, animaliſche auch Stickſtoff. Dieſe Eintheilung war mangelhaft, inſofern zu den animaliſchen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchſäure, Schleimſäure, Ameiſenſäure u. a.), in welchen bei genauerer Unterſuchung kein Stickſtoff nachzuweiſen war; für mehrere vegetabiliſche Säuren wurde im Gegenſatz hierzu behauptet, ſie ſeien ſtickſtoffhaltig, ſo von Haſſenfratz für die Weinſteinſäure, von Prouſt für die Eſſigſäure. Dieſe Widerſprüche führten allmälig dahin, für die organiſchen Subſtanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemiſchen Charakter anzunehmen (alle in ſtickſtofffreie und ſtickſtoffhaltige zu theilen, dieſe wieder in ſaure und nichtſaure u. ſ. w.) und erſt in den Unterabtheilungen den Urſprung zu berückſichtigen.

Lavoiſier's Definition der organiſchen Subſtanzen, als Verbindungen aus wenigen beſtimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die ſeiner Vorgänger, aber ſie war nicht erſchöpfend; nach ihr könnte man unter die organiſchen Verbindungen Subſtanzen zählen, welche Lavoiſier nicht als dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Subſtanzen der unorganiſchen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organiſcher Körper müſſe mindeſtens die drei Elemente Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalten, ſo mußte er Oel und Wachs, als deren Beſtandtheile er nur Kohlenſtoff und Waſſerſtoff betrachtete, davon aus-

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

schließen; nahm er jenes nicht an, so war kein Grund vorhanden, das kohlenhaltige Wasserstoffgas oder andere solche Körper, selbst die Kohlensäure, als unorganische Verbindungen anzusehen. Mit der ersten Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der organischen Verbindungen war also auch schon die Unsicherheit vorhanden, wie sie genügend zu definiren, und von den unorganischen zu unterscheiden seien. Das Bedürfniß einer solchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hülfsmittels für die Darstellung und Erlernung der Wissenschaft, war von jener Zeit an gefühlt und man versuchte ihm zu genügen; aber so oft man eine sichere Grundlage für eine solche Unterscheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortschreiten der organischen Analyse wies man in solchen organischen Körpern drei Bestandtheile nach, in welchen Lavoisier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Oel und Wachs); es bildete sich die Ansicht aus, alle organischen Verbindungen seien mindestens ternäre, während sich alle unorganischen als binäre betrachten lassen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen der Kleesäure, durch Gay-Lussac's Untersuchung des Cyans, durch Th. v. Saussure's Analyse des Erdöls, Houtou-Labillardière's Analyse des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterscheidung, daß sich die unorganischen Verbindungen aus ihren Elementen darstellen lassen, die organischen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die spätere Unterscheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Substanzen; der Betrachtung, wie sich diese Ansichten entwickelten, müssen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente der organischen Substanzen vorausgehen lassen.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Die Veränderung organischer Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Aristoteles sahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Vorschein kommenden Wasser, dem aufsteigenden Rauch und der zurückbleibenden Asche

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigenden als Schwefel von Queckſilber, und später auch noch das unverändert Feuerbeständige als Salz, und betrachteten alle Substanzen als aus diesen drei Principien bestehend. So meint Libavius in dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (um 1600) namentlich in Beziehung auf organische Substanzen: Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Andere Chemiker stimmten zwar insofern mit den früheren überein, als auch sie die Hitze für das wirksamste Agens hielten, einen organischen Körper in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen, aber sie glaubten, diese Zerlegung geschehe vollständiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Destillation organischer Substanzen lagen der Annahme von fünf Urbestandtheilen zu Grunde, für welche Le Fèvre in seinem Traité de chymie (1660), N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) und andere Chemiker jener Zeit sich erklärten. In dem Wasser, in der sauren flüchtigen Flüssigkeit, in dem brennbaren Oel, in dem auflöslichen und in dem unauflöslichen Theile des Rückstandes sahen sie die von ihnen angenommenen Elemente: das wässerige oder phlegmatische, das geistige oder mercurialische, das ölige oder schweflige, das salzige und das erdige. N. Lemery sagt ausdrücklich, diese Elemente lassen sich leicht in den vegetabilischen und in den animalischen Substanzen nachweisen, schwieriger in den mineralischen; den Alkohol, den Rosmaringeist u. a. Substanzen betrachtete er als vorzüglich aus geistigem und schwefligem Princip zusammengesetzt. An dem Guajakholze zeigte er speciell, wie es durch die trockne Destillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er sagt, man könne dieselben auf diese Weise aus allen Vegetabilien darstellen *).

Gegen diese unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufstellung anderer Ansichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche schwieriger

*) Als ein Muster einer Analyse von einer organische Materien enthaltenden Substanz aus jener Zeit kann man die Untersuchung von N. Lemery (in den Pariser Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Diese Flüssigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemische Natur zu erforschen, destillirte Lemery sie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückstand. Das war die ganze Analyse.

Beſtimmung der Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen. — Aeltere Anſichten.

zu verſtehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalſatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organiſchen Subſtanzen beſtehen aus Waſſer, welches ſich in alle andere Körper, die ſich aus jenen Subſtanzen ziehen laſſen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Waſſer bilden ſich alle organiſchen Körper, ſo ſcheint er doch auch geglaubt zu haben, in den ſchon gebildeten derartigen Körpern ſeien andere nähere Beſtandtheile, vielleicht Waſſer in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil ſeiner Vorgänger, daß die Beſtandtheile durch die Einwirkung der Hitze iſolirt werden, ſich anſchließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Aſche liefert, beſtehe aus dieſem Gas und aus Aſche, und er ſuchte ſogar das Verhältniß dieſer näheren Beſtandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

Zerlegung der zuſammengeſetzteren organiſchen Körper in ihre näheren Beſtandtheile.

Die Unrichtigkeit der Anſicht, das Feuer zerlege jeden organiſchen Körper in ſeine Beſtandtheile, wurde beſonders durch Boyle, in deſſen Chemista scepticus (1661), dargethan; er zeigte hauptſächlich, daß das Feuer auf dieſe Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeſchloſſener Luft wirkt, und daß auf dieſe Art ſich verſchiedenartige Producte erhalten laſſen, welche auf den Namen des mercurialiſchen oder ſchwefligen Princips Anſpruch machen könnten, und von denen keines dieſe Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieſer Wahrheit drang allmälig durch. L. Lemery machte in den Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1719 darauf aufmerkſam, daß die Wärme die organiſchen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilſamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieſelben Subſtanzen hervorbringe; in den animaliſchen Stoffen ſei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieſelbe nicht an. Er rieth, die organiſchen Körper mittelſt Auflöſungsmittel zu zerlegen, und erſt dieſe gewonnenen gleichartigen Subſtanzen werde man mit Nutzen der chemiſchen Analyſe (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er dieſe Anſicht weiter ausführte. Während früher die Unterſuchung der organiſchen Stoffe nur in dem Verſuche, eine Art Elementaranalyſe der ganzen Pflanzen oder Thiere anzuſtellen, beſtanden hatte, ſuchte man jetzt, die ſchon vor der Zerlegung in dieſen Körpern fertig gebildeten Beſtandtheile abzuſcheiden.

Dieſe Art analytiſcher Unterſuchung war für die Vegetabilien ſchon

durch die Bestrebungen mehrerer Jatrochemiker vorbereitet worden; Paracelsus war bereits bemüht gewesen, aus den Pflanzen die arzneilich besonders wirksamen Bestandtheile, oder die Quintessenz, auszuziehen, Tachenius hatte vielfach über die Gewinnung des wesentlichen Salzes aus Gewächsen gearbeitet. Diesen Versuchen, aus einer Pflanze einen Bestandtheil darzustellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Bestandtheile, die man in den Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in seinen Elementis Chemiae (1732) folgende Substanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbestandtheile, welche man bei der Analyse als nähere unterschied, vergrößerte sich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Vauquelin als solche den Extractivstoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das wesentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Oel, das flüchtige oder wesentliche Oel, den Kampher, das Harz, den Balsam, das Gummiharz, das elastische Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibrösen Bestandtheil und den Gerbestoff. Wie die späteren Entdeckungen die Zahl solcher Bestandtheile noch größer werden ließen, ist bekannt.

Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Wir haben indeß hier weniger die Ansichten über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconstitution der organischen Stoffe überhaupt zu untersuchen. In letzterer Beziehung finden sich ziemlich bestimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogistischen Systems; um sie kennen zu lernen, müssen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialischen, eines schwefligen und eines salzigen Elements in seiner Lehre von drei Elementarerden, der mercurialischen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

nahm diese letzteren nebst dem elementaren Wasser in den mineralischen wie in den organischen Substanzen an. In den ersteren seien diese Elemente auf eine sehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen vereinigt, meint er in seiner Physica subterranea (1669). Auch Stahl ist in dem Specimen Becherianum (1702) der Ansicht, die organischen Substanzen müssen dieselben Elemente haben wie die unorganischen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, also aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Mischung der Substanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wässerige Element und das Phlogiston vor; daß die hierher gehörigen Substanzen materiam aqueo-phlogiston enthalten, sei für sie charakteristisch. Die meisten organischen Substanzen betrachtete Stahl als aus salzigen (sauren) Theilchen, Phlogiston und Wasser bestehend, oder die beiden ersteren könnten zu Oel vereinigt und so mit Wasser verbunden sein. Demgemäß galt in dem phlogistischen System der Weingeist als aus Oel und Wasser, oder als aus Säure, Phlogiston und Wasser bestehend; das Oel als aus Phlogiston, Säure, Wasser und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser bestehend u. s. f. Bei der speciellen Geschichte der einzelnen organischen Substanzen werden wir die Ansichten der Phlogistiker über die elementare Constitution derselben noch genauer untersuchen.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Diese Ansichten wurden durch Lavoisier umgestürzt. Dieser benutzte die schon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen Kohlensäure und Wasser entstehen, und die von ihm oder zu seiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper sich mit Sauerstoff vereinigt, und daß Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht; er kam zu dem Schlusse, daß die organischen Körper Kohlenstoff und Wasserstoff als elementare Bestandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlensäure bei der Verbrennung der Kohlen kannten schon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunders und Black um die Mitte des 18. Jahrhunders (vergl. Theil III, Seite 280 und 282); Priestley zeigte 1772, daß sich diese Luftart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeist, Aether u. a. bildet.

Das Entstehen von Wasser bei der Verbrennung von Oel, Wachs,

Holz, möglichſt rectificirtem Weingeiſt u. a. hatte van Helmont gleichfalls ſchon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeiſt ſich zeigende Waſſerbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben ſcheint, war ſpäter durch Boyle in ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664) beſtätigt worden; E. J. Geoffroy hatte ihrer 1718 in den Pariſer Memoiren und Stahl in ſeinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC (1731) erwähnt; Juncker hatte in ſeinem Conspectus Chemiae (1730) bereits angegeben, man könne dieſe Bildung von Waſſer beſonders dann wahrnehmen, wenn man den Weingeiſt in einer tubulirten Retorte verbrenne, ſo daß ſich der entſtehende Dunſt nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in ſeinen Elementis chemiae (1732) über dieſen Gegenſtand weitläufig gehandelt (vergl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlenſäure und Waſſer, und er ſchloß, daß dieſe Subſtanzen nebſt dem Phlogiſton die Elementarbeſtandtheile der Oele ſeien.

Entdeckung der wahren Elementarbeſtandtheile der organiſchen Verbindungen.

Nachdem Lavoiſier von 1775 an nachgewieſen hatte, daß die Kohlenſäure aus Kohle und Sauerſtoff beſtehe, und Cavendiſh's Entdeckung, daß das Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs Waſſer ſei, dem Erſteren 1783 bekannt geworden und von ihm beſtätigt worden war, folgerte dieſer noch 1783, in ſeiner (1784 in den Schriften der Pariſer Akademie für 1781 publicirten) Arbeit über die Zerlegung des Waſſers, der Weingeiſt müſſe Kohlenſtoff und Waſſerſtoff als Beſtandtheile enthalten, da er bei der Verbrennung Kohlenſäure und Waſſer liefere. Zugleich gab er damals an, 16 Unzen (höchſt rectificirten) Weingeiſtes geben bei der Verbrennung 18½ Unzen Waſſer.

Von nun an beſchäftigte ſich Lavoiſier eifrig mit der Zerlegung von organiſchen Subſtanzen. Dieſe erſten Verſuche in der Elementaranalyſe der organiſchen Verbindungen haben ein um ſo größeres Intereſſe, da ſie in der nächſten Zeit nach Lavoiſier faſt ganz vernachläſſigt wurden; ich will hier Alles zuſammenſtellen, was mir aus den Abhandlungen dieſes Gelehrten für dieſen Gegenſtand Wichtigkeit zu haben ſcheint.

Quantitative Analyſe der organiſchen Verbindungen.

Lavoiſier's Analyſirmethode war faſt immer folgende: Er beſtimmte, wie viel Sauerſtoff bei der Verbrennung einer beſtimmten Quantität organiſcher Subſtanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlenſäure ſich

Lavoiſier's Analyſen (1784 bis 1789).

Lavoiſier's Analyſen (1784 bis 1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entſtehe bei der Verbrennung nur Waſſer und Kohlenſäure, und das Gewicht der verbrannten Subſtanz und des verzehrten Sauerſtoffs zuſammengenommen müſſe dem Gewicht der gebildeten Kohlenſäure und des gebildeten Waſſers zuſammengenommen gleich ſein, ermittelte er, wie viel Waſſer ſich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlenſäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Subſtanz und des verzehrten Sauerſtoffs abzog. Aus den ſo gefundenen Quantitäten Waſſer und Kohlenſäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Subſtanz an Waſſerſtoff und Kohlenſtoff.

Dies Verfahren ſchlug er zuerſt ein bei ſeiner (1784 in den Pariſer Memoiren für 1781 veröffentlichten) Unterſuchung über die Entſtehung der Kohlenſäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beiſetze *). Bei 28″ Barometerſtand und 10° R. wiege

1 Cubikzoll	Sauerſtoff	0,47317	Gran	(richtiger	0,5152)
1 »	Waſſerſtoff	0,03745	»	(»	0,0329)
1 »	Kohlenſäure	0,6950	»	(»	0,7083)

100 Theile Waſſer enthalten 13,1 (richtiger 11,1) Procente Waſſerſtoff.

Auf dieſe Annahmen geſtützt ſuchte nun Lavoiſier in der angeführten Abhandlung die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure, die von vegetabiliſcher Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff zuſammengeſetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Queckſilber geſperrte und mit Sauerſtoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapſel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und dieſe Körper mittelſt etwas Zunder und Phosphor, die daran befeſtigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eiſen, mit welchem man durch das Queckſilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Beſtimmt wurden bei jedem Verſuche die anfänglich angewandte Menge Sauerſtoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapſel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlenſäure, die ſich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zuſatz von kauſtiſchem Alkali) und die Quantität

*) Ein Pariſer Cubikzoll entſpricht 19,84 Cubikcentimetern. Das von Lavoiſier in dieſen Arbeiten gebrauchte Gewicht iſt das alte franzöſiſche Markgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros), 1 Drachme = 72 Gran (grains) iſt; 18,83 grains ſind = 1 Gramm.

unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelnheiten von zwei Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung. Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170,59 »
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alk.:	96,66 »
Rückständiger Sauerstoff:	73,93 »
Verbrannte Kohle:	17,2 Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll	=	95,75 Gran
Angewandte Kohle:			17,2 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen			112,95 Gran.

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93 Cubikzoll	=	34,76 Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66 »	=	67,18 »
Also erzeugtes Wasser:			11,01 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen			112,95 Gran.

Es bestehen	11,01 Gran	Wasser aus
	9,56 »	Sauerstoff
und	1,45 »	Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also:	1,45 Gran	Wasserstoff
	15,75 »	Kohlenstoff
	17,2 Gran	Kohle.

Es bestehen	67,18 Gran	Kohlensäure aus
	15,75 »	Kohlenstoff
	51,43 »	Sauerstoff.

(Es ist nämlich 95,75 — 34,76 — 9,56 = 51,43)

Oder es bestehen 100 Kohle aus	91,6	Kohlenstoff
	8,4	Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus	23 5	Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
	76,5	Sauerstoff (» » 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194.797 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300 »
Volumverminderung durch kaust. Alk.:	96,438 »
Rückständiger Sauerstoff:	53,512 »
Verbranntes Wachs:	21,75 Gran.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Es vereinigten sich also 141,285 Cubikzoll Sauerstoff = 66,85 Gran
Wachs = 21,75 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten sich 96,438 Cubikzoll Kohlensäure = 67,08 Gran
mithin an Wasser 21,52 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Wasser bestehen aus 18,696 Sauerstoff
2,824 Wasserstoff.

21,75 Gran Wachs enthalten also 2,824 Wasserstoff
18,926 Kohlenstoff

und 18,926 Gran Kohlenstoff müssen sich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt haben.

Es bestehen also 100 Wachs aus 87,035 Kohlenstoff (richtiger ist 81 Kohlenstoff
und 12,965 Wasserstoff 14 Wasserstoff
5 Sauerstoff)

100 Kohlensäure aus 28,22 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
und 71,78 Sauerstoff (» » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoisier diesen Gegenstand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Oel und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist. Die Analysen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weise angestellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoisier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerstoffgas = 0,5 Gran setzt (richtiger ist 0,5152), und annimmt, im Wasser seien 15 Procent (richtiger ist 11,1) Wasserstoff und in der Kohlensäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenstoff enthalten.

Die erste Analyse betrifft den Weingeist; zur Zerlegung dieses Körpers eignete sich, wie Lavoisier auch richtig selbst bemerkt, die angewandte Methode am wenigsten, weil Verdampfung der Substanz dabei nicht zu vermeiden ist. Er glaubte, der Weingeist enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenstoff auf 8 Wasserstoff und 63,5 darin enthaltenes Wasser. Obgleich nicht angegeben ist, von welchem specifischen Gewichte der angewandte Weingeist war, so ließe sich doch mit Lavoisier's Angabe vergleichen, wie viel Wasserstoff und wie viel seinen Elementen nach darin vorhandenes und fertig gebildetes Wasser in 100 Theilen eines Weingeistes enthalten ist, welcher 28,5 Procent Kohlenstoff enthält. Da jedoch die Analyse ungenau sein mußte, abgesehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu gro-

ßen Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Wachses; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Wachses erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

		I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in	Cubikzollen	133,10	141,29
	in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in	Cubikzollen	90,046	96,48
	in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Wachses in Granen		21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers		25,87	25,31
		(66,55 + 21,90 − 62,58)	(70,64 + 21,75 − 67,08)
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure		17,52	18 78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser		3,88	3,80
		21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Wachses; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

	21,90 Gran Wachs		21,75 Wachs
aus	3,88 Wasserstoff	aus	3,80 Wasserstoff
und	18,02 Kohlenstoff	und	17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Wachses

82,3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoiſier's Analyſen (1784 bis 1789).

die Schwere der Gaſe (alle Meſſungen gehen, wie ſchon bemerkt, auf 10° R.) und die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure und des Waſſers, ſo findet man Folgendes:

	I.	II.	
Gewicht des verbrannten Wachſes	21,90	21,75	
Gewicht des verzehrten Sauerſtoffs	68,57	72,79	
Gewicht der erzeugten Kohlenſäure	63,78	68 34	
Gewicht des erzeugten Waſſers	26,69	26,20	
Kohlenſtoffgehalt der erzeugten Kohlenſäure	17,39	18,64	
Waſſerſtoffgehalt des erzeugten Waſſers	2,97	2,91	
Das Deficit als Sauerſtoff berechnet	1,54	0,20	
Procentiſche Zuſammenſetzung des Wachſes	79,4	85,7	Kohlenſtoff
	13,6	13,4	Waſſerſtoff
	7,0	0,9	Sauerſtoff

Nach den neueren Unterſuchungen ſind in dem Wachſe etwa 81 Procente Kohlenſtoff, 14 Waſſerſtoff und 5 Sauerſtoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoiſier bei der Verbrennung des Baumöls und bei ſeiner Berechnung dieſer Reſultate:

Menge des verzehrten Sauerſtoffs:	124 Cubikzoll	= 62,00	Gran
Menge der erzeugten Kohlenſäure	79,5 »	= 54,25	»
Menge des verbrannten Baumöls		19,25	»
Alſo Menge des erzeugten Waſſers		27,00	»
Kohlenſtoffgehalt der erzeugten Kohlenſäure . . .		15,20	»
Waſſerſtoffgehalt des erzeugten Waſſers		4,05	»
		19,25	Gran.

Hier ſtimmt die Summe der nach Lavoiſier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenſtoff und Waſſerſtoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoiſier ſchloß aus dieſer Analyſe, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenſtoff auf 21,1 Procente Waſſerſtoff.

Berechnet man die von Lavoiſier bei dem Verſuch unmittelbar erhaltenen Reſultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Beſtimmungen, ſo findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerſtoffs	63 88	Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls	19,25	»
Gewicht der erzeugten Kohlenſäure	56,31	»
Alſo Gewicht des erzeugten Waſſers . . .	26,78	»
Kohlenſtoffgehalt der erzeugten Kohlenſäure .	15,36	»
Waſſerſtoffgehalt des erzeugten Waſſers . . .	2 97	»
Das Deficit, als Sauerſtoff berechnet . . .	0 92	»
Die procentiſche Zuſammenſetzung des Baumöls	79,8	Kohlenſtoff (77,2)
	15,4	Waſſerſtoff (13,4)
	4,8	Sauerſtoff (9,4).

Die in Klammern beigefügten Zahlen ſind die, welche Gay-Luſſac und Thénard 1809 für die Zuſammenſetzung des Baumöls fanden. Lavoiſier's Analyſen (1784 bis 1789).

Lavoiſier's Analyſen waren alſo in ihren unmittelbaren Ergebniſſen ſo genau, daß man ſie den Verſuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denſelben Gegenſtand arbeitenden Chemiker mindeſtens an die Seite ſtellen kann. Die Berechnung dieſer Ergebniſſe gab ein approximativ richtiges Reſultat nur für den Kohlenſtoffgehalt der unterſuchten Subſtanz, ein ganz irriges gab ſie für den Waſſerſtoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Waſſerſtoffgehalt des Waſſers zu hoch ausfallen mußte. Lavoiſier fand alſo nach ſeiner Berechnungsweiſe zu viel Waſſerſtoff, und in Folge deſſen zu wenig Sauerſtoff; daß der letztere in dem Wachſe und dem Baumöl enthalten ſei, entging ihm ſogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoiſier die vegetabiliſchen Subſtanzen als aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, und die Erkenntniß dieſer Zuſammenſetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariſer Akademie für 1786 die Entſtehung der Producte bei der trocknen Deſtillation organiſcher Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberſchrift nach von der Zerlegung des Waſſers durch vegetabiliſche und animaliſche Subſtanzen. Lavoiſier verfolgt hier daſſelbe Ziel, welches ſich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgeſetzt hatte: zu beweiſen, daß die Körper, welche bei der trocknen Deſtillation der organiſchen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Beſtandtheile ſchon gebildet in dieſen Verbindungen vorhanden ſeien. Ein organiſcher Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſei und noch etwas ſchon gebildetes Waſſer enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlenſäure und brennbares Gas, indem das Waſſer zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerſtoff ſich mit Kohlenſtoff zu Kohlenſäure vereinige, und der ſo frei werdende Waſſerſtoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Oel entſtehe, indem ſich Waſſerſtoff mit mehr Kohlenſtoff verbinde. So entwickelte Lavoiſier den ſpäter ſtets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Deſtillation organiſcher Verbindungen ſich bildenden Producte nicht die näheren Beſtandtheile von jenen ſind, ſondern nur aus denſelben, aber in verſchiedenen Proportionen zu verſchiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene beſtehen.

In welcher Weiſe Lavoiſier ſolche Subſtanzen analyſirte, die weniger brennbar als die oben genannten ſind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

versucht haben, denn in seinem Traité elementaire de chimie (1789) giebt er die Resultate von einer Analyse des Zuckers. Diese sind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigesetzten richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker sollen nach Lavoisier bestehen aus

28 Kohlenstoff (42,1)
8 Wasserstoff (6,4)
64 Sauerstoff (51,5)

In dieser Schrift nennt er auch bereits den Stickstoff als einen elementaren Bestandtheil der animalischen Substanzen, ebenso den Phosphor.

Lavoisier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyse der organischen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analysirmethode, welche im Wesentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, sondern sein Scharfsinn ließ ihn bereits Vieles beachten und versuchen, dessen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyse sicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es sei, die Menge des bei der Analyse sich bildenden Wassers direct zu bestimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure den Kohlenstoffgehalt der ersteren zu ermitteln. Bei der Berichterstattung über die verschiedenen Analysirmethoden, wo diese Verbesserungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie schon Lavoisier auf sie hingewiesen hatte.

Nach Lavoisier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher sich so wie jener mit diesem Gegenstande beschäftigt hätte. In Deutschland war zu jener Zeit das Lavoisier'sche System überhaupt noch lebhaft bestritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Versuche gestützten Ansichten dieses Gelehrten über die Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen für unwahrscheinlicher, als die unbestimmte Behauptung Westrumb's (1789), die Resultate der völligen Zerlegung der vegetabilischen Säuren seien Phosphorsäure und Luftsäure (Kohlensäure). Die wenigen Anhänger Lavoisier's in Deutschland waren beschäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Systems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles desselben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man sich wenig mehr um die Elementaranalyse; man führte die von Lavoisier gewonnenen Resultate an, ohne sich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vervielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in seinem Système des connaissances chimiques (1802) an,

nach Verſuchen von ihm und Vauquelin beſtehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenſtoff, 11,54 Waſſerſtoff und 65,38 Sauerſtoff; 100 Kleeſäure aus 13 Kohlenſtoff, 10 Waſſerſtoff und 77 Sauerſtoff. Beide Analyſen ſind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte ſchon Berthollet in ſeiner Statique chimique (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker ſei mehr Kohlenſtoff enthalten, als Lavoiſier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für ſicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erſt wieder einige Chemiker an, ſich mit der Elementaranalyſe organiſcher Verbindungen zu beſchäftigen. Das Verfahren, was ſie einſchlugen, beſtand im Allgemeinen darin, die Subſtanzen in Dampfgeſtalt mit Sauerſtoffgas zu miſchen und das Gemenge wie eine Gasmiſchung zu analyſiren, oder darin, die Subſtanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gaſe zu verwandeln und dieſe zu analyſiren. Th. v. Sauſſure legte 1807 der Pariſer Akademie ſeine Verſuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoiſier ſchon verſuchte, Weingeiſt in Sauerſtoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine beſtimmte Quantität Sauerſtoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeiſtdampf beigemengt war, mit einem bekannten Volum Waſſerſtoff detoniren zu laſſen; er beſtimmte, wie viel Kohlenſäure ſich bildet, und wie viel Sauerſtoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig iſt (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugeſetzten Waſſerſtoffs nöthigen Sauerſtoffs von der ganzen Menge Sauerſtoff, die bei der Detonation ſich zu Kohlenſäure und Waſſer verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr ſtreichen ließ, wo ſich Waſſer, ein brennbares Gas, Kohlenſtoff und ſehr wenig Oel bildeten, deren Quantitäten beſtimmt wurden. Der Kohlenſtoff des gebildeten Oeles wurde durch Schätzung beſtimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weiſe analyſirt. — Die nach 1) erhaltenen Reſultate erklärte Sauſſure ſelbſt für ungenau; die nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigſten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickſtoff enthalten ſei, und behauptete auch, es ſeien darin unorganiſche Körper (Kalk und Kali) vorhanden. — Den Aether analyſirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil ſich vieles Oel von unbekannter Zuſammenſetzung bilde. — Seine Reſultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeſchloſſenen) richtigen Zahlen:

Th. v. Sauſſure's Analyſen (1807).

		nach 1.	nach 2.	nach 3.	
für den Alkohol	Kohlenstoff	36,9	42,8	43,65	(52,2)
	Wasserstoff	15,8	15,8	14,94	(13,0)
	Sauerstoff	47,3	41,4	37,85	(34,8)
	Stickstoff			3,52	
	Asche			0,04	
für den Aether	Kohlenstoff		58,2		(64,9)
	Wasserstoff		22,1		(13,5)
	Sauerstoff		19,7		(21,6)

In solcher Weise mittelst des Eudiometers wurden zu jener Zeit noch mehrere Analysen ausgeführt; so z. B. 1807 von Thénard über verschiedene Aetherarten.

Berthollet's Analysen (1810).

Berthollet suchte 1810 die quantitative Zusammensetzung vegetabilischer Substanzen dadurch genau zu ermitteln, daß er sie möglichst getrocknet der Destillation unterwarf und die Zersetzungsproducte durch eine glühende Porzellanröhre streichen ließ, um sie ganz in Kohle und Gase zu verwandeln, welche letzteren er dann eudiometrisch analysirte; er gab damals die Zusammensetzung des Zuckers und der (an Kalk gebundenen) Oxalsäure, und gelangte zu ziemlich annähernd richtigen Resultaten. Wichtiger indeß, als die specielle Aufzählung aller dieser Vorarbeiten für die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Substanzen, ist die Angabe der Analysirmethode von Gay-Lussac und Thénard, durch welche jene Erkenntniß ungleich bedeutendere Fortschritte machte.

Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810).

Gay-Lussac und Thénard führten zuerst die Idee aus, die zu analysirende organische Substanz mit einem Körper zu erhitzen, welcher Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und ihn bei dem Erhitzen abgiebt, so daß dadurch der Kohlenstoff und der Wasserstoff der zu analysirenden Substanz oxydirt werden. Sie wandten dazu chlorsaures Kali an, von welchem sie ein bestimmtes Gewicht mit einer gewissen Menge der zu untersuchenden Substanz mischten, und in die Form von kleinen Kugeln brachten. Diese Mischung verbrannten sie in einer aufrecht stehenden, unten glühenden Röhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Hahn verschlossen war, der nicht durchbohrt, sondern nur mit einer Grube versehen war; so konnten sie mittelst dieses Hahns ein Kügelchen nach dem anderen in die Röhre bringen und verbrennen lassen, ohne daß die atmosphärische Luft sich mit den Verbrennungsproducten mengen konnte. An die Verbrennungsröhre war seitwärts eine dünnere Röhre angebracht, durch welche die entweichenden Gase unter Glocken, die mit Quecksilber gefüllt waren, geleitet wurden. Nachdem

in dem Apparat einige Kugeln der Miſchung aus chlorſaurem Kali und organiſcher Subſtanz verbrannt worden waren, um die atmoſphäriſche Luft aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Miſchung verbrannt, und das hier ſich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Miſchung war bekannt, wie viel chlorſaures Kali und wie viel organiſche Subſtanz darin enthalten waren, alſo auch, wie viel Sauerſtoffgas das erſtere für ſich bei der Zerſetzung hätte geben müſſen; es wurde beſtimmt, wie viel Sauerſtoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und ſo ermittelt, wie viel Sauerſtoff ſich bei der Verbrennung mit der organiſchen Subſtanz verbunden hatte; es wurde unterſucht, wie viel Kohlenſäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derſelben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerſtoffs und der angewandten organiſchen Subſtanz abgezogen, gab an, wie viel Waſſer ſich gebildet hatte. Daraus, wie viel Waſſer und wie viel Kohlenſäure eine gewiſſe Menge der organiſchen Subſtanz bei der Verbrennung gab, ließ ſich ihr Waſſerſtoff- und Kohlenſtoffgehalt berechnen. War die Subſtanz ſtickſtoffhaltig, ſo wurde ſie mit möglichſt wenig chlorſaurem Kali verbrannt, um die Oxydation des Stickſtoffs zu vermeiden, und es wurde geſucht, wie viel Stickſtoff in dem ſich entwickelnden Gas enthalten war.

Gay-Luſſac's und Thénard's Analyſen (1810).

Die Reſultate, welche Gay-Luſſac und Thénard auf dieſe Weiſe erhalten hatten, legten ſie im Anfang des Jahres 1810 der Pariſer Akademie vor. Sie hatten 15 ſtickſtofffreie Körper (Rohrzucker, arabiſches Gummi, Stärkemehl, Milchzucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimſäure, Kleeſäure, Weinſteinſäure, Citronenſäure und Eſſigſäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 ſtickſtoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Caſein und Gelatine) unterſucht. Viele von dieſen Analyſen ſind ſehr genau; einige wurden mit Subſtanzen angeſtellt, welche noch Waſſer enthielten (ſo die der Kleeſäure mit kleeſaurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Waſſer enthielt).

Berzelius' Analyſen (1814).

Einen weiteren bedeutenden Fortſchritt machte die Elementaranalyſe organiſcher Verbindungen durch Berzelius' Arbeiten. Während man bisher immer auf den Waſſerſtoffgehalt der zu unterſuchenden Subſtanz aus dem Gewichte des nur indirect beſtimmten, bei dem Verbrennen ſich bildenden Waſſers geſchloſſen, und die erzeugte Kohlenſäure immer nur dem Volum nach beſtimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Waſſer und die Kohlen-

Berzelius' Analysen (1814).

säure, direct dem Gewichte nach bestimmen könne. Schon Lavoisier hatte in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit Weingeist, Oel und anderen Körpern (1787) darauf aufmerksam gemacht, von welchem Vortheil es sein müsse, wenn man das bei der Verbrennung entstehende Wasser geradezu wägen könne, statt es durch den Verlust zu bestimmen; aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt Berzelius' Analysirmethode bestand damals darin, die zu analysirende Substanz mit einer Mischung aus chlorsaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entstehende Wasser für sich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das sich entwickelnde Gas unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke zu sammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlensäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieses Gefäßes und der zur Auffammlung des Wassers bestimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser sich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff in der analysirten Substanz enthalten waren. Auf diese Weise analysirte er damals 14 stickstofffreie Substanzen (Citronensäure, Weinsteinsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gallussäure, Schleimsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Tannin, Rohrzucker, Milchzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl).

Th. v. Sauffure's Analysen (1814).

Gay-Luffac's und Thénard's Methode sowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete sich nicht zur Analyse von flüchtigen Körpern; für diese wandte man immer noch die früher versuchten an. Th. von Sauffure legte der Pariser Akademie 1814 neue Versuche über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers vor; den ersteren hatte er jetzt nur durch Zersetzung in glühenden Röhren und Untersuchung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte analysirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerstoffgas. Er fand so die Zusammensetzung von

	Alkohol.		Aether.	
Kohlenstoff	52,0	(52,2)	68,0	(64,9)
Wasserstoff	13,7	(13,0)	14,4	(13,5)
Sauerstoff	34,3	(34,8)	17,6	(21,6)

welche Zahlen den beigesetzten richtigen schon sehr nahe kommen.

Auch Gay-Luffac zerlegte 1815 die Blausäure, indem er den Dampf derselben mit Sauerstoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch schon zur

Analyſe jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieſes Körpers an die Stelle des chlorſauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyſe ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyſe.

Schon Lavoiſier hatte organiſche Subſtanzen mit ſolchen Metalloxyden, die ihren Sauerſtoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zuſammenſetzung jener Subſtanzen zu ermitteln. In ſeiner Abhandlung über die Entſtehung der Kohlenſäure (1784) beſchrieb er, wie er Kohlenpulver mit Queckſilberoxyd oder mit Mennige gemiſcht erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlenſäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerſtoffs die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure beſtimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige beſtimmte er das Gewicht derſelben und das der zugeſetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der ſich entwickelnden Kohlenſäure; er konnte ſo darauf ſchließen, wie viel Waſſer ſich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenſtoff und wie viel Waſſerſtoff die analyſirte Kohle enthalte. Lavoiſier hatte ſo die noch jetzt hauptſächlich befolgte Methode, organiſche Subſtanzen zu analyſiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächſt nach ihm ſich mit dieſem Gegenſtande beſchäftigenden Chemiker gingen auf dieſem Wege weiter fort. Gay-Luſſac und Thénard ſagten 1810 bei der Darlegung ihres analytiſchen Verfahrens, daß die vollſtändige Verbrennung organiſcher Subſtanzen auf zwei Arten zu erreichen ſei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerſtoff leicht abgeben, oder mit chlorſaurem Kali; durch wenige Verſuche ſeien ſie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere ſei. Berzelius hatte 1811 verſucht, die Salze organiſcher Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zerſetzungsproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwaſſer aufzufangen; die Reſultate einiger ſolcher Analyſen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorſauren Kali's dem des Bleiſuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächſt für ſtickſtoffhaltige Subſtanzen. Gay-Luſſac wandte es 1815 an, um die Blauſäure und das Cyan zu analyſiren. Die Blauſäure zerlegte er, indem er den Dampf derſelben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entſtehende Gas das Verhältniß des Stickſtoffs zur Kohlenſäure ermittelte. Noch mehr näherte ſich dem heutigen Verfahren ſeine Analyſe des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanqueckſilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.

lisches Kupfer, um eine etwa gebildete Oxydationsstufe des Stickstoffs wieder zu zersetzen; er erhitzte erst das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanqueckſilber; für das ſich entwickelnde Gas beſtimmte er das Verhältniß des Kohlenſäure- zum Stickſtoffgehalt. Auf ähnliche Weiſe ſuchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenſtoffs zum Stickſtoff in der Harnſäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigſtens ſchon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabiliſcher und animaliſcher Subſtanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyſe der organiſchen Verbindungen angewandt; ſeine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch ſolcher Subſtanzen, die keinen Stickſtoff enthalten, zeigte hauptſächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Sauſſure's Verſuch, auch die ſchwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerſtoffgas zu analyſiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beſchreibung der verſchiedenen Apparate und Verfahrungsweiſen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organiſchen Analyſe den möglichſten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeſchlagen und verſucht wurden. Hier ſollte nur gezeigt werden, wie die organiſche Analyſe begründet wurde, und welcher Art die erſten Beſtrebungen waren, die den ſpäteren Analyſirmethoden als Vorarbeiten dienten.

Benutzung der ſtöchiometriſchen Geſetze zur Controle der Elementaranalyſe.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organiſche Analyſe gab die Beweisführung, daß auch die organiſchen Verbindungen den ſtöchiometriſchen Geſetzen unterworfen ſind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organiſche Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte ſchon Richter (vergl. Theil II, Seite 359—366) bewieſen, daß die organiſchen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieſelben Geſetze befolgen, wie die unorganiſchen, und auch für mehrere der erſteren das Aequivalentgewicht zu beſtimmen geſucht, und auch Dalton hatte ſchon in ſeinem New System of Chemical Philosophy (1808) angenommen, die organiſchen Verbindungen ſeien nach einfachen Multiplen der Atomgewichte der Beſtandtheile zuſammengeſetzt, aber von keiner einzigen ſolchen Verbindung war die atomiſtiſche Zuſammenſetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organiſchen Verbindungen wirklich nach ſtöchiometriſchen Geſetzen

zuſammengeſetzt ſind, daß in den neutralen Salzen der organiſchen Säuren der Sauerſtoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerſtoffgehalt der Baſis iſt u. ſ. f. Er zuerſt zeigte die Wichtigkeit der Beſtimmung des Atomgewichtes jeder organiſchen Verbindung; er zuerſt ermittelte die atomiſtiſche Zuſammenſetzung von vielen derſelben.

Anwendung der ſtöchiometriſchen Geſetze zur Controle der Elementaranalyſe.

Bald darauf wurde auch das ſpecifiſche Gewicht des Dampfes als Controle für die Analyſe organiſcher Verbindungen in Anwendung gebracht. So beſtätigte Gay-Luſſac 1815 ſeine Zerlegung der Blauſäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Verſuch erhaltene Dampfdichtigkeit ſtimme mit der aus dem ſpecifiſchen Gewichte der Elemente und den Geſetzen für die Verbindungsverhältniſſe der Gaſe berechneten überein. Th. von Sauſſure hatte 1814 geglaubt, von ſeinen Analyſen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) ſei die letztere die richtigere, die erſtere könne ſich auf Alkohol beziehen, der noch Waſſer enthalte. Gay-Luſſac zeigte 1815, daß gerade die Analyſe für Alkohol ſehr genau ſei, weil ſie auf Volum berechnet nachweiſe, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Waſſerdampf vereinigt ſeien, und weil die Summe der ſpecifiſchen Gewichte dieſer Beſtandtheile genau das ſpecifiſche Gewicht des Alkoholdampfes gebe; geſtützt auf ſeine Beſtimmung des ſpecifiſchen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum deſſelben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Waſſerdampf enthalte, und er berichtigte ſo Sauſſure's Analyſe.

Vor der Begründung der phlogiſtiſchen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterſchied zwiſchen den entfernteren und den näheren Beſtandtheilen der einfacheren organiſchen Verbindungen. Was man durch chemiſche Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre conſtituirenden und zugleich auch für ihre letzten Beſtandtheile. Wir ſahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als ſolche Beſtandtheile der organiſchen Körper ein wäſſeriges, ein geiſtiges, ein öliges, ein ſalziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Dieſe Elemente, deren Annahme zunächſt einen Ausdruck für die Producte der trocknen Deſtillation abgeben ſollte, glaubte man aber auch durch andere chemiſche Mittel aus organiſchen Subſtanzen darſtellen zu können; ſo glaubte Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeiſt enthaltene

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

Digitized by Google

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

ölige Element könne man von dem damit verbundenen geiſtigen durch die Einwirkung der Schwefelſäure trennen (vergl. unten die Geſchichte des Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organiſchen Verbindungen als letzte Beſtandtheile das ſalzige (ſaure), das wäſſerige und das brennbare Element enthalten, zeigte ſich zugleich auch eine Spaltung in den Anſichten der Chemiker, welche ſich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente ſeien, unter ſich zu näheren Beſtandtheilen vereinigt, in den organiſchen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Exiſtenz von ſolchen näheren Beſtandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeiſt (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufſtellung von Anſichten über die Conſtitution organiſcher Verbindungen vorzugsweiſe abgab) wurden dieſe entgegengeſetzten Behauptungen ſchon um 1730 geltend zu machen geſucht (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution des Weingeiſtes und die Entſtehung des Aethers). Stahl ſchien ſich der erſteren Meinung anzuſchließen, inſofern er z. B. als nähere Beſtandtheile des Weingeiſtes ein ſubtiles Oel, alſo einen zuſammengeſetzten Körper, nebſt Säure und Waſſer annahm. Ebenſo meinte Fr Hoffmann, der Weingeiſt beſtehe aus Oel und Waſſer, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelſäure laſſe das erſtere als Aether frei werden. In ähnlicher Weiſe glaubte er von den Harzen, Säure und ätheriſches Oel, alſo ein zuſammengeſetzter Körper, ſeien ihre näheren Beſtandtheile, weil ätheriſche Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Subſtanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiſton und Waſſer als die Beſtandtheile des Weingeiſtes, ohne anzunehmen, zwei von dieſen Elementen ſeien unter ſich zu einer Subſtanz verbunden, die als näherer Beſtandtheil in dem Weingeiſt enthalten ſei. Von den letzten Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie gaben mehrere dieſer Betrachtungsweiſe den Vorzug, und nahmen alſo an, in den einfacheren organiſchen Verbindungen ſeien keine näheren Beſtandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten ſich für die entgegengeſetzte Anſicht, indem ſie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpeterſäure in eine beſondere Säure verwandelt werden, als aus dieſer Säure und Phlogiſton zuſammengeſetzt betrachteten, und glaubten, die Salpeterſäure wirke in der Art ein, daß ſie das Phlogiſton anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit ſetze (vergl. Kleeſäure, Schleimſäure u. a.); Bergman hielt, an Fr. Hoffmann's Anſicht über die Harze erinnernd, die Bernſtein-

Digitized by Google

ſäure und einen ölartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Beſtandtheile des Bernſteins.

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

Was eigentlich Lavoiſier's Anſicht über die rationelle Conſtitution der vegetabiliſchen Verbindungen war, deren entfernteſte Beſtandtheile er zuerſt richtig ermittelte, iſt mir nicht ganz klar. In ſeinem Traité élémentaire de chimie (1789) ſagt er von den vegetabiliſchen Säuren, daß für ſie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, die ſie enthalten, im Gleichgewichte ſei; es ſei in ihnen weder Waſſer, noch Kohlenſäure, noch Oel (Kohlenwaſſerſtoff) enthalten; wenn man ſie aber etwas über 80° R. erhitze, ſo vereinigen ſich Sauerſtoff und Waſſerſtoff, um Waſſer zu bilden. Hiernach würde Lavoiſier in den vegetabiliſchen Säuren keine näheren Beſtandtheile annehmen, und nicht einmal das Waſſer, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexiſtirend betrachten. Wenn Lavoiſier hier für die organiſchen Säuren rationelle Benennungen vorſchlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die quantitative Zuſammenſetzung dieſer Körper genauer ermittelt ſein würde, wenn er Benennungen vorſchlug, wie acide hydro-carboneux, acide hydro-carbonique, acide hydro-carbonique oxygéné, acide carbone-hydreux, acide carbone-hydrique und acide carbone-hydrique oxygéné, — ſo ſollten dieſe Benennungen nur die quantitative Zuſammenſetzung der Säuren im Vergleich zu der des Waſſers und der Kohlenſäure ausdrücken, nicht aber hypothetiſche nähere Beſtandtheile andeuten. Wo er von der Zerlegung der organiſchen Subſtanzen durch das Feuer ſpricht, ſagt er noch einmal ganz beſtimmt, in den vegetabiliſchen Verbindungen ſei der Waſſerſtoff weder mit Kohlenſtoff noch mit Sauerſtoff verbunden, noch umgekehrt, ſondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererſeits legte Lavoiſier ſo viel Gewicht auf den Sauerſtoffgehalt der Körper, daß er ſich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabiliſchen Verbindungen aus einem anderen Geſichtspunkte zu betrachten, den Sauerſtoff einerſeits als mit einem Kohlenwaſſerſtoff andererſeits verbunden hinzuſtellen, die vegetabiliſchen Säuren ſo den unorganiſchen zu vergleichen und die erſteren als die Sauerſtoffverbindungen eines zuſammengeſetzten Radicals, als binäre Verbindungen, anzuſehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterſchied zwiſchen eſſichter Säure und Eſſigſäure (acide aceteux und acide acetique: vergl. unten bei der ſpeciellen Geſchichte dieſer Säure) machen zu müſſen, und in Beziehung hierauf meint Lavoiſier in ſeinem Traité, daß,

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

wenn dieſe Unterſcheidung Grund habe, die Eſſigſäure eine Verbindung von Sauerſtoff im Maximum, die eſſichte Säure eine Verbindung von weniger Sauerſtoff mit der hydro-carboniſirten Baſis ſei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er ſpricht häufig von der Baſis der organiſchen Säuren, er hebt hervor, daß die Baſen der animaliſchen Säuren zuſammengeſetzter ſeien, als die der vegetabiliſchen, ſofern faſt alle erſteren Stickſtoff, Phosphor, Kohlen- und Waſſerſtoff zur Baſis haben. Hier werden offenbar die organiſchen Säuren mit den unorganiſchen in Parallele geſtellt, auch die erſteren werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerſtoffverbindungen zuſammengeſetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemiſchen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoiſier, Fourcroy und Berthollet gemeinſamen Theil haben, ſind die organiſchen Säuren beſtimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerſtoff wird als der eine nähere Beſtandtheil, die anderen Elemente als zuſammen den anderen näheren Beſtandtheil (das Radical der Säure, wie man ſchon damals ſich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde ſelbſt angenommen, ein Radical könne ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Sauerſtoff verbinden; man nannte das Radical der Weinſteinſäure radical tartarique, mit dem Bemerken, die Weinſteinſäure ſei eine Verbindung von nur wenig Sauerſtoff mit dieſem Radical, ſie ſei nicht acide tartarique, ſondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird geſagt, man habe für die vegetabiliſchen Säuren den Sauerſtoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und ſich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch iſolirt darſtellen werde; dieſe hypothetiſchen Verbindungen ſeien die Radicale der organiſchen Säuren.

Die Nachfolger Lavoiſier's ſchloſſen ſich meiſt der letzteren Auffaſſungsweiſe an. Fourcroy betrachtet zwar in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabiliſchen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieſer Säuren unter ſich ſpricht, hält er es für wahrſcheinlich, mehrere derſelben könnten wohl verſchiedenene Oxydationsſtufen einer und derſelben zuſammengeſetzten Baſis ſein. Girtanner wiederholt zwar in ſeinen »Anfangsgründen der antiphlogiſtiſchen Chemie« (1795) Lavoiſier's Ausſpruch, die vegetabiliſchen Säuren enthalten nur Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, und

zwar nicht etwa zu Waſſer, Oel und Kohlenſäure, ſondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber ſeine ganze Behandlung des Gegenſtandes entſpricht der entgegengeſetzten Anſicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zuſammengeſetzter Grundlage, ähnlich wie ſpäter die unorganiſchen Säuren von den organiſchen als Säuren mit einfachem Radical von ſolchen mit zuſammengeſetztem Radical unterſchieden wurden. (Zu den Säuren mit zuſammengeſetzter Grundlage rechnete Girtanner proviſoriſch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxſäure und die Flußſpathſäure.) Nach ihm ſind die Säuren mit zuſammengeſetzter Grundlage verſchieden je nach der Zuſammenſetzung der Grundlage (nach dem Verhältniß des Kohlenſtoffs und des Waſſerſtoffs in den organiſchen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerſtoff. Er nimmt ſogar an, es gebe Säuren mit ſauerſtoffhaltiger (alſo aus drei Elementen beſtehender) Grundlage; Oxalſäure erhalte man am reinſten durch die Oxydation des Zuckers, »welcher die wahre Grundlage jener Säure zu ſein ſcheine«. In dieſen Behauptungen liegt viel, was neueren Anſichten ganz entſpricht, denn in der That verſtand man damals unter Grundlage das, was ſpäter allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz beſtimmt ſprach ſich Berthollet in ſeiner Statique chimique (1803) dahin aus, es ſeien die organiſchen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, ſondern als Verbindungen des Sauerſtoffs einerſeits mit einer zuſammengeſetzten Subſtanz andererſeits, welche letztere nach dem Verhältniß der conſtituirenden Elemente und nach der Condenſation derſelben verſchieden ſein könne; er ſagt allgemein, dieſe zuſammengeſetzte Subſtanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, und wich darin von ſeinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben ſcheinen, daß in den vegetabiliſchen Säuren aller Sauerſtoff den einen, und nur Kohlenſtoff und Waſſerſtoff den anderen näheren Beſtandtheil bilden. Von der Bernſteinſäure und der Benzoëſäure vermuthete Berthollet, daß ſie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Oel zur Baſis haben.

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

In mehreren Lehrbüchern aus den erſten Jahren dieſes Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganiſchen als Säuren mit einfacher, die organiſchen als Säuren mit zuſammengeſetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organiſchen Verbindungen wurden ſeltener Betrachtungen

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

über die rationelle Constitution angestellt. Doch scheint auch schon Lavoisier sich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die sauerstoffhaltigen seien als binäre Verbindungen, als Oxyde eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten. Die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, welche nicht sauer sind, werden von ihm als Oxyde bezeichnet; in seinem Traité de chimie sagt er von dem Zucker, er sei ein wahres Oxyd mit zwei Grundlagen. Ziemlich bestimmt drückt sich Girtanner aus, welcher die antiphlogistischen Ansichten in Deutschland hauptsächlich verbreitete; in der angeführten Schrift sagt er, vegetabilische Oxyde mit zwei Grundlagen seien der Zucker, die verschiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen seien der Kohlenstoff und der Wasserstoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerstoff in ein Oxyd verwandelt seien. Hier ist das Hinneigen zu der Ansicht nicht zu verkennen, in diesen Körpern sei der Kohlenwasserstoff der eine, der Sauerstoff der andere nähere Bestandtheil.

Sofern die Aufstellung von Ansichten über die rationelle Constitution hauptsächlich deshalb versucht wurde, um gewisse Analogien in den Eigenschaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Constitution zu erklären, ist hier auch der Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's zu erwähnen, welche diese Chemiker 1810 auf ihre Resultate über die quantitative Zusammensetzung mehrerer organischer Verbindungen stützten; wenngleich diese Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind, sondern die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Mischungsverhältniß der Elemente zum Gegenstande hatten. Gay-Lussac und Thénard schlossen aus ihren Versuchen: jede vegetabilische Substanz, die mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, sei eine Säure; jede solche Substanz, welche mehr Wasserstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, sei harziger, oder öliger, oder alkoholischer Natur; jede solche Substanz, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten, sei weder saurer noch harziger Natur, sondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. Wolle man annehmen, — was für wahr zu halten sie indeß weit entfernt seien — Wasserstoff und Sauerstoff seien in den vegetabilischen Substanzen zu Wasser als näherem Bestandtheil vereinigt, so könne man die Pflanzensäuren als aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, die

Harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenſtoff, Waſſer und Waſſerſtoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaſer u. dergl. als nur aus Kohlenſtoff und Waſſer beſtehend anſehen. Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

Bald nach dieſer Zeit wandten ſich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen zu unterſuchen. Dieſes Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organiſchen Verbindungen ähnlich wie die unorganiſchen, als binäre, zu betrachten. In der Verſchiedenheit der organiſchen und der unorganiſchen Subſtanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu ſehen, daß den organiſchen Verbindungen eine ſolche binäre Zuſammenſetzung nicht zukomme. Die Anſicht bildete ſich aus, alle organiſchen Verbindungen ſeien wenigſtens ternäre, und die Elemente ſeien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne ſich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organiſchen Subſtanz, welche Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalte, ſeien alle Elemente — der Kohlenſtoff mit dem Sauerſtoff wie mit dem Waſſerſtoff, der Sauerſtoff mit dem Waſſerſtoff wie mit dem Kohlenſtoff, der Waſſerſtoff mit dem Kohlenſtoff wie mit dem Sauerſtoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius ſprach dieſe Anſicht 1814 aus, und Viele folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen beſtimmten Unterſchied und eine feſte Grenze zwiſchen organiſchen und unorganiſchen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu ſein ſchien. Doch ſtimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Luſſac betrachtete 1815 als die näheren Beſtandtheile des Alkohols und des Aethers ölbildendes Gas und Waſſer; Döbereiner 1816 als die näheren Beſtandtheile der Kleeſäure (die ſtets für eine organiſche Verbindung gehalten wurde, ungeachtet ſeit 1815 erwieſen war, daß die in den waſſerfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenſtoff und Sauerſtoff beſteht) Kohlenoxyd und Kohlenſäure, und der Letztere dehnte dieſe Betrachtungsweiſe, die organiſchen Subſtanzen als aus einfacheren Kohlenſtoffverbindungen (Kohlenſäure, Kohlenwaſſerſtoff, Kohlenoxyd) und Waſſer zuſammengeſetzt anzuſehen, auch auf andere Körper, Weingeiſt, Zucker, Ameiſenſäure u. a., aus.

Von größerem Einfluſſe dafür, daß die organiſchen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angeſehen wurden, waren Gay-Luſſac's Unterſuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerſt nachgewieſen, daß ſich ein zuſammengeſetzter Körper gerade ſo verhalten kann, wie ein einfacher; die Exiſtenz eines zuſammengeſetzten Radicals wurde außer Zweifel geſetzt.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Doch wurde diese Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Constitution anderer organischer Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und seine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blausäure und ihre Salze immer als organische Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organischen in die unorganische Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Existenz eines anderen zusammengesetzten Radicals aus Gründen der Analogie geschlossen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniaksalze eine ganz ähnliche Constitution wie für die Salze von Kali u. s. w. annehmen kann, sobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (Ammoniak und Wasserstoff) sich wie ein Metall verhalte.

Berzelius selbst ging von seiner früheren Ansicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemische Theorie die beste Erklärung für die chemischen Thatsachen biete, mit der Anwendung dieser Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemischen Thatsachen, mußte er auch die Constitution der organischen Verbindungen anders auffassen, als dies 1814 geschehen war. Schon in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen« (1819) sprach er von den organischen Säuren als von Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale. Von nun an suchte er die Ansicht geltend zu machen, daß die einfacheren organischen Verbindungen (die organischen Atome erster Ordnung) Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen; die einfacheren organischen Verbindungen seien anzusehen als elektrochemisch theilbar in einen elektropositiven und in einen elektronegativen Bestandtheil, und wenn Sauerstoff darin enthalten sei, so bilde dieser wohl ganz den einen näheren Bestandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Bestandtheil vereinigt seien. Dieser Ansicht blieb Berzelius lange treu; sie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Oxyde zweier verschiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden also wieder die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen ähnlich wie sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, wie Oxyde, betrachtet. Das Streben, für organische Substanzen die rationelle Constitution dadurch ausfindig zu machen, daß man sie mit analogen unorganischen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organischen Chemie systematischer und verständlicher dargelegt werden konnte. Es ge-

ſchah dies durch die Annahme zuſammengeſetzter Radicale, welche ſich wie einfache unorganiſche Subſtanzen verhalten, alſo durch die Paralleliſirung zuſammengeſetzter organiſcher Körper mit einfachen unorganiſchen; vorbereitet wurde dieſes durch die Paralleliſirung zuſammengeſetzter organiſcher Körper mit zuſammengeſetzten unorganiſchen.

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

Das letztere geſchah namentlich in Beziehung auf die zuſammengeſetzten Aetherarten. Dieſe Körper waren ſchon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwiſchen ihnen und den Salzen eines beſtimmten Alkali's zogen jedoch zuerſt Dumas und Boullay d. J. 1828. Dieſe Chemiker nahmen die von Gay-Luſſac ſchon 1815 geäußerte Anſicht wieder auf, Alkohol und Aether ſeien Verbindungen von ölbildendem Gas und Waſſer; ſie ermittelten zuerſt die richtige Zuſammenſetzung der Aetherarten, welche Sauerſtoffſäuren enthalten, und fanden, daß dieſe Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Waſſer; ebenſo wie die Ammoniakſalze aus Säure, Ammoniak und Waſſer beſtehen. Sie führten die Vergleichung zwiſchen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erſchöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organiſchen Verbindungen fähig iſt, wenn man für ſie eine ähnliche Conſtitution wie für unorganiſche annimmt.

Dieſe Betrachtungsweiſe (welche Dumas und Boullay auch auf andere organiſche Verbindungen ausdehnten, ſofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Waſſer und Kohlenſäure zuſammengeſetzt anſehen könne) ſchloß ſich alſo den früheren Anſichten Gay-Luſſac's und Döbereiner's inſofern an, als einfachere, und für ſich darſtellbare, unorganiſche Subſtanzen als die näheren Beſtandtheile der organiſchen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortſchritt, daß für eine ganze Reihe organiſcher Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Conſtitution wie für unorganiſche Verbindungen angenommen wurde, ſo daß das chemiſche Verhalten der erſteren in mehrfacher Beziehung ſich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganiſchen Verbindungen gemacht hatte. Dieſer letztere Punkt, daß die Annahme der rationellen Conſtitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemiſche Verhalten in ſich ſchließen ſolle, wurde bei mehreren ſpäteren Verſuchen, die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen aufzufinden, vernachläſſigt; es iſt auf dieſe, wo mit einer gewiſſen Willkür beliebige

Anſichten über die rationelle Conſtitution der organiſchen Verbindungen.

binäre Verbindungen von Waſſerſtoff und Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff u. ſ. f. als die näheren Beſtandtheile der organiſchen Subſtanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Conſtitution eine Erklärung für das chemiſche Verhalten im Allgemeinen und für die Zerſetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in ſolchen Subſtanzen, die jedenfalls als organiſche zu betrachten ſind, ein Theil der Elemente unter ſich durch ſtärkere Verwandtſchaft vereinigt iſt, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zuſammenbleibt, während die anderen durch andere Subſtanzen erſetzt werden können; daß jener Complex von Elementen ſich verhält wie ein einfacher unorganiſcher Körper, und daß alle Subſtanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinſames haben, z. B. die Eigenſchaft, daß aus ihnen allen eine beſtimmte organiſche Verbindung wieder dargeſtellt werden kann. Zu dieſer Erkenntniß hatte Gay-Luſſac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man daſſelbe nachher nicht mehr zu den organiſchen Körpern gerechnet hatte; ſie war aus Dumas' und Boullay's Unterſuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Beſtandtheile der organiſchen Verbindungen nicht mit einfachen, ſondern mit zuſammengeſetzten unorganiſchen Subſtanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Waſſer mit Ammoniak und Waſſer) verglichen worden waren. Zu dieſer Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Unterſuchungen über das Bittermandelöl und ſeine Veränderung durch Sauerſtoff, Chlor u. ſ. w.; die Reihe der organiſchen Radicale, deren Annahme ſo viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organiſchen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne paſſend Proin (von πρωΐ, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit ſeiner Auffindung zuſammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabiliſchen Chemie bildend anzuſehen ſeien.

Weingeiſt und die verſchiedenen Aetherarten.

Weingeiſt. Bekanntwerden deſſelben.

Wenn auch den Alten verſchiedene weingeiſthaltige Flüſſigkeiten (Wein den meiſten Völkern, Bier den Aegyptern und den Germanen) bekannt waren, ſo hatten ſie doch keine genauere Kenntniß des Weingeiſtes. Zu unvollkommen waren die Deſtillationsapparate der Alten (vergl. Theil II, Seite 26 f.), als daß mittelſt ihrer ſich der flüchtigere Beſtandtheil des Weins im reineren Zuſtande hätte darſtellen laſſen; keine Angabe liegt vor, wonach ihnen der Weingeiſt bekannt geweſen wäre, und ganz iſolirt ſteht die Angabe von Plinius da, der Falernerwein zeichne ſich vor allen anderen durch ſeine Entzündlichkeit aus (nec ulli in vino major auctoritas; solum vinorum flamma accenditur).

Nachdem der Deſtillationsapparat durch die Alexandriner verbeſſert worden war, finden ſich auch bald Anzeigen, daß man den Wein deſtillirt und die Brennbarkeit des Deſtillates wahrgenommen habe. Marcus Grăcus, der im 8. Jahrhundert gelebt haben ſoll (vergl. Theil III, Seite 220), ſagt in ſeinem Liber ignium ad comburendos hostes: Aquam ardentem sic facies: Recipe vinum nigrum spissum et vetus, et in una quarta ipsius distemperabuntur unciae II. sulphuris vivi subtilissime pulverizati, lib. II. tartari extracti a bono vino albo, unciae II. salis communis; et subdita ponas in cucurbita bene plumbata et alembico supposito distillabis aquam ardentem quam servare debes in vase clauso vitreo. — Die Bezeichnung aqua vitae, die ſpäter allgemein dem Weingeiſte beigelegt wurde, findet ſich in der lateiniſchen Ueberſetzung der Schriften Geber's, wenn anders dieſem das Testamentum Geberi, regis Indiae, mit Recht zugeſchrieben wird, wo ſich aqua vitae mit deſtillirtem Urin und Eſſig als Auf-

Weingeist. Bekanntwerden desselben.

lösungsmittel zusammengestellt findet: Nota, quod melius est sal extrahi a corporibus calcinatis cum urina distillata, prius decocta et despumata, vel cum aqua vitae de vino albo in calcibus albis, in rubeis cum aceto distillato. Er erwähnt nicht der ausgezeichnetsten Eigenschaft, der Brennbarkeit, dieser Flüssigkeit, welche vielleicht Weingeist war, ebenso wenig wie Rhases (um 900), welchem letzteren ein auf der königl. Bibliothek zu Paris handschriftlich befindliches Liber perfecti magisterii zugeschrieben wird, über welches Höfer vor Kurzem einige Nachrichten mitgetheilt hat; es heißt darin: Praeparatio aquae vitae simpliciter: Accipe occulti quantum volueris, et tere fortiter donec fiat sicut medulla, et dimitte fermentari per diem et noctem, et postea mitte in vase distillationis, et distilla. Der Brennbarkeit des Weingeistes erwähnt auch nicht Albucases (um 1100), dessen Servitor, wo von der Destillation des Essigs gehandelt wird, nur die Angabe enthält, ebenso könne auch der Wein destillirt werden. — Als Arzneimittel wurde der Weingeist besonders seit dem 13. Jahrhundert bekannt; in dieser Zeit empfahlen ihn der Cardinal Vitalis de Furno aus Basel in seinem Buche selectiorum remediorum pro conservanda sanitate ad totius corporis humani morbos, worin er ihn als fast allgemeines Heilmittel rühmte, und Thaddäus von Florenz, der in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Arzneikunst zu Bologna lehrte; ebenso Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus.

Reinigungsmethoden.

Sobald der Weingeist bekannt wurde, sann man auch auf Mittel, ihn möglichst stark darzustellen. In früheren Zeiten versuchte man zu diesem Zwecke hauptsächlich oft wiederholte Destillation und Rectification über kohlensaures Kali. Beide Operationen beschreibt Raymund Lull in mehreren seiner Schriften, fast immer sehr weitschweifig und unverständlich durch den Gebrauch von Buchstaben statt vollständiger Worte; am deutlichsten spricht er von der ersteren Art, den Weingeist zu verstärken, in seiner Epistola accurtationis lapidis benedicti. Lullus nahm an, man könne den Stein der Weisen aus allen drei Naturreichen darstellen; um ihn aus Vegetabilien zu bereiten, müsse man vom Weingeist ausgehen (in der eben angeführten Schrift namentlich sagt er ausdrücklich, der spiritus quintae essentiae aquae ardentis sei die anima lapidis vegetabilis). Ueber die Bereitung der Substanz, die der Stein der Weisen werden soll, lehrt er nun Folgendes: Accipe nigrum nigrius nigro (ganz dunklen Wein), et ex eo

Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

partes octodecim distilla in vase argenteo, aureo vel vitreo. Et in prima distillatione solum recipe partem primae cum dimidia, et hanc partem iterum pone ad distillandum. Et hujus iterum quartam partem, et tertio distilla, et hujus recipe duas; et in quarta distillatione pauco minus quam totum. Et sic distilla illam partem usque ad octo vel novem vices, vel decies. Das Deſtillat wird dann noch einmal in einer ganz beſonderen Vorrichtung bei ſehr ſchwachem Feuer oft (während 20 bis 22 Tagen) rectificirt; quanto distillatio ejus fuerit leviori igne, tanto subtilior erit in spiritu et fortitudine. Ueber die Rectification mit kohlenſaurem Kali ſpricht er am wenigſten undeutlich in ſeinen Experimentis. Man ſoll Weinſtein calciniren, mit (wäſſerigem) Weingeiſt behandeln, bis er ſich vollſtändig gelöſt hat, und aus der Löſung (welche er wegen der Dickflüſſigkeit auch oleum nennt) das Salz durch Abdampfen wieder darſtellen. Scias pondus salis vel olei quod in fundo vasis depuratum adspexisti, ac illi superinfunde de nostro spiritu, id est aqua vitae rectificata ut ardeat pannus madefactus in ea, tantum ut superemineat quatuor digitis, vel sit ad pondus aquae vitae sex partes plus quam sit ipsum sal vel oleum. Totum hoc simul mixtum in urinali constituas cum cooperculo sive antenotorio firmiter clauso ne respiret. In balneo putrefacias spatio duorum dierum naturalium; deinde amoto antenotorio et apposito alembico cum recipiente juncturis bene clausis in furno cinerum lento igne distillabis. Quae distillatio continuanda est, quousque rostrum sive capellum nullas venas ostendat, sed subito postquam venae apparuerunt, depone recipientem, cum aqua distillata, et firmiter claude; est enim spiritus animatus. Der Rückſtand ſoll zur Trockne gebracht und friſcher Weingeiſt ebenſo über ihn abgezogen werden; tunc habebis spiritum perfecte animatum, et corpus exanimatum et calcinatum; ipse quidem spiritus cum corpore aptus est ad omnem operationem physicam disponendam. — Viel deutlicher äußert ſich Baſilius Valentinus über die Concentrirung des Weingeiſtes. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: Vielerley Wege ſind verſucht worden, den Wein-Geiſt ohne Verfälſchung zu erlangen, als durch vielerley Inſtrumente und Diſtillirens durch metalliſche Schlangen, und viel ſeltzamer Erfindung, auch durch Schwämme, Papier und andere Gelegenheit. Etliche haben den rectificirten Brandt-Wein in der großen Kälte frieren laſſen, vermeynend die Phlegma werden zu Eyß, und der spiritus

Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

bleibe resolvirt und offen, der Grund aber iſt bei dem allen nichts. Den rechten Weg aber ihn zu bekommen, lehre ich dich am Ende meiner Handgriffe.« Hier (in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«) ſchreibt er vor: »Es wird ein guter alter rheiniſcher Wein genommen, und nach Gebrauch ein guter ſtarker gebrannter Wein in vesica davon gemacht. Dieſer Brantewein wird in ein Glaß gethan, muß eine Phiol ſeyn, erſtlich die phlegmata separirt und rectificirt, und wird allerwege in der Phiol etwas übrig gelaſſen, ſo man hernach beſonders rectificirt und zum gemeinen extrahiren gebrauchen kann. Die Probe deſſen iſt: Es wird das aqua Vitae ein wenig in ein verglaſurt Scherblein gethan und angeſteckt, brennet er gar aus, ſo iſt er gut und juſt, bleibet aber aquositas in fundo, ſo muß er noch eins oder zwey in einer hohen Phiol übergetrieben und etwas in fundo der Phiol gelaſſen werden, die Fugen müſſen allezeit ſehr feſte verwahret ſein, damit die flüchtigen spiritus vini nicht verriechen. Wenn nun dies aqua vitae alle deſtillirt und wohl rectificirt iſt (hüte dich, daß du in währender Distillation mit einem Licht nicht zu nahe kommſt und Schaden nehmeſt), ſo thut man in eine andere Phiol auf ein Maaß dieſes praeparirten aqua vitae 1 viertheils Pfund wohl sublimirten *) Tartari, und muß die Phiol halb darmit angefüllt werden, ſetze einen geraumen alembicum darauf, eine ziemliche Vorlage dafür, alles wohl vermacht, und in B. M.« (balneo Mariae, Waſſerbad) »gar ſachte von wegen der flüchtigen Geiſter ausgetrieben, und zuletzt in fundo gar wenig etwas des aqua vitae auf den Tartarum gelaſſen.« Dieſer ſo verſtärkte Weingeiſt ſoll nun auf einmal rectificirt werden, mittelſt eines undeutlich beſchriebenen Apparates, wo ein Theil des zu deſtillirenden zugleich das Brennmaterial zur Erhitzung des Ganzen abgeben ſoll. Baſilius ſpricht auch einmal (in dem 5. Buche des letzten Teſtaments) von der Deſtillation des Weingeiſtes über friſch gebrannten Kalk, aber bei dieſer Operation wird ſeiner Meinung nach nicht der Weingeiſt, ſondern der Kalk feuriger und ſtärker. — Die Entwäſſerung

*) Offenbar irrthümlich hat hier die mir vorliegende Ausgabe: sublimirten, ſtatt: calcinirten. Daß calcinirter Weinſtein angewandt werden ſoll, ergiebt ſich aus vielen anderen Stellen des Baſilius. So ſagt er in dem 5. Buche ſeines letzten Teſtaments (der »von der übernatürlichen hochtheuren Wunder-Arznei« handelt): »Mache aus gutem Wein einen spiritum vini, den clarificire mit weiß calcinirtem Tartaro, wie gebräuchlich, aufs höchſte«. Vergl. auch die unten bei »Benennung des Weingeiſtes« angeführte Stelle.

des Weingeiſtes durch Salze oder Kalk wurde indeß nicht ſo häufig ausgeübt, als die Rectification bei ſehr gelinder Wärme; um die übergehenden Dämpfe möglichſt zu verdichten, wurden die Kühlröhren ſehr lang gemacht, und in der ſeltſamſten Weiſe gekrümmt und gebogen. Außerdem ſuchte man früher aus einer geiſtigen Flüſſigkeit noch beſonders dadurch gleich bei der erſten Deſtillation einen ſtärkeren Weingeiſt zu erhalten, daß man ein Deſtillirgefäß nahm, deſſen Helm recht hoch über dem weiteren Theile (der Blaſe) befindlich war. Michael Savonarola aus Padua, welcher in der erſten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, erzählt in ſeiner (1532 zuerſt gedruckten) Schrift de arte conficiendi aquam vitae simplicem et compositam, einer ſeiner Bekannten habe die Blaſe im Erdgeſchoß und den Helm unter dem Giebel des Hauſes angebracht. Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

Obgleich die Verſtärkung des Weingeiſtes durch kohlenſaures Kali ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt war, ſtellte man doch erſt ſpät auf dieſe Art waſſerfreien Weingeiſt dar. Noch Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's, ſagt, der reinſte Weingeiſt habe 0,820 ſpec. Gew. (dieſer enthält noch ungefähr 10 Gewichtsprocente Waſſer), und andere Angaben aus jener Zeit legen dem reinen Weingeiſt eine noch größere Dichtigkeit bei. Waſſerfreien Alkohol ſtellte zuerſt Lowitz mittelſt friſch geglühten kohlenſauren Kali's 1796 dar; die Anwendung von geſchmolzenem Chlorcalcium zu dieſem Zwecke lehrte Richter in demſelben Jahre.

Um die Stärke des Weingeiſtes zu unterſuchen, hatte man ſchon frühe mehrere Proben erſonnen. Raymundus Lullus hielt den Weingeiſt dann für rein, wenn ein mit demſelben benetztes Tuch nach dem Anzünden mit verbrennt (vergl. die oben, Seite 275, angeführte Stelle). Derſelben Probe bediente ſich Richardus Ortholanus, welcher zu Paris der Alchemie oblag, und deſſen Practica Alchymiae als Datum der Abfaſſung die Jahreszahl 1358 trägt; dieſer ſagt hier, wenn das Tuch nicht mit verbrenne, ſo werde dies durch das Phlegma des Weingeiſtes verurſacht. Auch ſpäter wurde dieſe Prüfungsmethode noch oft angewandt; nach dem Bekanntwerden des Schießpulvers nahm man gewöhnlich dieſes an die Stelle eines leinenen Tuches, und die Pulverprobe war noch im vorigen Jahrhundert in häufigem Gebrauch. — Baſilius Valentinus betrachtete als Kennzeichen eines reinen Weingeiſtes, daß derſelbe bei dem Abbrennen Prüfung ſeiner Stärke.

Weingeist. Prüfung seiner Stärke.

kein Wasser zurücklasse (vergl. die oben, Seite 276, angeführte Stelle). Auch diese Probe erhielt sich lange; in den Schriften der Pariser Akademie für 1718 schlug C. J. Geoffroy vor, den Weingeist in einem graduirten cylindrischen Gefäße zu verbrennen, und das Volum der angewandten Flüssigkeit mit dem des zurückbleibenden Phlegma's zu vergleichen, und noch Bergman schrieb in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen (1775) diese Prüfungsmethode vor. Auch die Oelprobe (ob ein Tropfen Oel in dem zu prüfenden Weingeist schnell oder langsam sinkt) wurde frühe und lange angewandt. Schon in Savonarola's oben (Seite 277) erwähnter Schrift wird angegeben, den Weingeist prüfe man, indem man ihn über Oel gieße und zusehe, ob er darüber stehen bleibe; in einem 1483 gedruckten, durch Michael Schrick verfaßten „Verzeichnuß der ausgebrannten Wasser“ wird erwähnt, daß Oel in Branntwein untersinke; auf dieselbe Erscheinung, als einen Beweis der Reinheit des Weingeistes, machte Philipp Ulstedt (um 1500 Professor der Medicin zu Freiburg im Breisgau) in seinem Coelum Philosophorum aufmerksam, und C. J. Geoffroy erwähnt noch 1718 dieser Probe als einer ziemlich genauen. — Tabellen über die Zusammenziehung, welche bei der Mischung von Weingeist und Wasser eintritt, und über das specifische Gewicht der verschiedenen Mischungen gaben schon Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733 und 1735, Brisson in denselben für 1768, u. A. Die erste vollständigere Untersuchung darüber, um die Zusammensetzung von wässerigem Weingeist nach dem specifischen Gewichte beurtheilen zu können, stellten Blagden und Gilpin an, in Folge einer Aufforderung der englischen Regierung, und veröffentlichten sie in den Philosophical Transactions für 1794. Zu jener Zeit war indeß der absolute Alkohol noch nicht bekannt; nach der Entdeckung des letzteren (1796) gaben zunächst Lowitz und Richter Tabellen über die Dichtigkeit der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Weingeist; die späteren Arbeiten über diesen Gegenstand brauchen hier nicht angeführt zu werden.

Benennungen.

Unter den Benennungen des Weingeistes scheinen die Ausdrücke aqua ardens und aqua vitae (man findet auch aqua vitis, Rebenwasser, gebraucht) die ältesten zu sein; doch sind uns von den ältesten Schriften, die des Weingeistes erwähnen, nur Uebersetzungen, nicht die Originale bekannt. Bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert heißt der

Weingeist. Benennungen.

Weingeist aqua vitae oder aqua vini, bei Raymund Lull manchmal aqua ardens oder auch aqua vitae ardens. Lull führt in seinem Testamento novissimo noch an, daß der Weingeist manchmal sehr verschiedene Benennungen habe: menstruum vegetabile, lucerna coelica, anima coelica, spiritus vivus, stella, Diana, sanguis menstrualis, urina sublimata u. a. Bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert heißt er spiritus vini, Wein-Geist, vinum ardens, aqua vitae u. a. — Da früher die Bestandtheile der Körper, welche durch Hitze unzersetzt verflüchtigt werden, überhaupt als mercurialische bezeichnet wurden (vergl. Seite 173 f. und die Stellen, auf welche da verwiesen ist), so wurde der Weingeist auch als mercurius vegetabilis bezeichnet. So heißt er bei Raymund Lull sehr oft, und in dem Compendio animae transmutationis artis metallorum, dem Testamento novissimo und anderen Schriften desselben deutlicher noch mercurius vegetabilis ortus a vino rubeo vel albo. Genauer als Raymund Lull unterschied Basilius Valentinus in dem Weingeist zwei Principien, von denen das eine durch die Hitze verändert werde, während das andere, die Wässerigkeit, dabei unverändert bleibe, und er behauptete, nur dem letzteren lasse sich die Bezeichnung Mercurius vegetabilis beilegen. In dem dritten Buche seines letzten Testaments, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er: »Solcher vermeynter« (durch bloße Destillation erlangter) »Weingeist hat noch viel unsichtbare Wässerigkeit unempfindlicher Weise an, welche nichts anders als sein vegetabilischer Mercurius ist«, und gleich darauf spricht er davon, »daß solcher Weingeist auf einen weiß calcinirten Tartarum soll gegossen, und durch eine gelinde Distillation über den Helm gezogen werden; in solcher Distillation wird der wahre geheime spiritus und Geist des Weins von seinem vegetabilischen Mercurio getrennt und geschieden«. Diese Bezeichnung des Weingeists als vegetabilischer Mercur kam schon in dem 16. Jahrhundert außer Gebrauch; von dieser Zeit an kam hingegen die Bezeichnung Alkohol in häufigere Aufnahme. Die allgemein herrschende Ansich- ist, dieses Wort stamme aus dem Arabischen, und zwar geben die Meisten an, es bedeute eigentlich einen sehr fein zertheilten Körper; nur in letzterer Zeit ist behauptet worden, es stamme von einem chaldäischen Worte, was Brennen bedeute. Ich kann hierüber nicht urtheilen, muß es aber auffallend finden, daß das Wort Alkohol, wenn es wirklich schon bei den Arabern eine auf den Weingeist gehende Bedeutung hatte, von den den Arabern zu-

Weingeiſt. Benennungen.

nächſtſtehenden Chemikern Jahrhunderte lang gar nicht auf dieſe Subſtanz bezogen wurde. Bei arabiſchen Schriftſtellern ſoll unter Alkohol auch Schwefelantimon verſtanden ſein, namentlich bei Avicenna, aber es herrſcht viel Unſicherheit über die Aechtheit der dieſem Gelehrten beigelegten chemiſchen Schriften; daß indeß im Spaniſchen, in welche Sprache ſo viele Wörter aus dem Arabiſchen übergingen, das Wort Alkohol wirklich Schwefelantimon bedeutet, wurde ſchon oben, Seite 100, erwähnt. Daß ſich das Wort Alkohol bei den abendländiſchen Alchemiſten des 13. bis 15. Jahrhunderts finde, iſt mir nicht erinnerlich; im 16. Jahrhundert kommt es öfters vor, bedeutet aber da vorzugsweiſe einen fein zertheilten Körper. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595): Alcolismus est comminutio vel corrosio. Comminutio est, cum in minutissimas partes, per collisum cum aliquo, rem redigimus. Bei ihm bedeutet alcool auri ein feines Goldpulver. In dem erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae erläutert er: Alcolismum calcinationem vocavimus, ampliato nomine ex more Chymicorum, cum sit pulvis, isque ad sensum subtilissimus. Cum enim nihil aspredinis et corpulentiae occurrit tactui, sed totum pulveratum est, ut tenerrima farina, alcohol vocatur impalpabile. Die Stellen, wo bei Libavius ſich das Wort alcool in Beziehung auf Weingeiſt findet, ſind meines Wiſſens nur folgende. In ſeiner Alchymia ſagt er, wo er von der Quinteſſenz und der Deſtillation des Weins ſpricht: Alii primo extrahunt spiritum, qui videtur ipsis esse quinta natura, postea vini alcool, inde remanet cruditas, ex qua fit acetum; und wo er von dem Weingeiſt handelt: Quando vini spiritus rectificatur per suum salem (zu Alkali gebrannten Weinſtein) seu potius exasperatur, nominant vini alcool, vel vinum alcalisatum. — Das (1657 zuerſt herausgekommene) Lexicon chymicum des mit alchemiſtiſchen Ausdrücken wohlvertrauten Engländers Johnſon giebt folgende Erläuterungen: Alcolismus, est comminutio vel corrosio. — Alcol, est acetum. — Alcohol, est antimonium sive stibium. — Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque foecum aut phlegmatis in fundo remaneat. — Alcool Paracelsi, Alcool rerum aut corporum quorumcunque non aliud est quam purior et mundior substantia ab impura separata; ut alcool Antimonii Paracelso nihil aliud quam hoc: Autor vult, ut Antimonium non modo atteratur pistillo et mortario, sed etiam in volatilem suam substantiam, a sua natu-

rali colore non immutatam. — Alcol, aliquando scriptum alcool, vel alcohol, est pulvis in minutissimum pollinem factus. — Alcol vini, est aqua ardens rectificata. — Alcofol vel, ut nonnulli volunt, alcosol, est stibium sive antimonium. Man kann hieraus nur erſehen, wie unſicher früher die Bedeutung des Wortes Alkohol war. Noch im 17. Jahrhundert wurde es für Weingeiſt verhältnißmäßig nur ſelten gebraucht (N. Lemery bedient ſich des Ausdruckes alcooliser vorzugsweiſe für feinpulvern; von der Schwefelmilch meint er z. B., ſie ſei une fleur de soulfre alcoolisée), im 18. ſchon öfter (namentlich von Boerhave für den ſtärkſten Weingeiſt). Beſonders allgemein wurde aber dieſe Bezeichnung unter den Chemikern, nachdem ſie in die neue antiphlogiſtiſche Nomenclatur (1787) aufgenommen worden war. — Darf man vielleicht in dem Vorſtehenden (namentlich darin, daß in der Zeit, wo die chemiſche Sprache noch am reichſten an arabiſchen Kunſtausdrücken war, das Wort Alkool niemals Weingeiſt bedeutete) einigen Grund für die Vermuthung finden, daß der Ausdruck Alkol und alkoliſiren ſich aus dem Arabiſchen in die chemiſche Kunſtſprache für Pulver und pulvern übertrug, daß der über Weinſteinſalz abgezogene Weingeiſt zuerſt spiritus alcalisatus und dann erſt durch Verwechſelung spiritus alcolisatus genannt wurde, welche letztere Bezeichnung dann in alcool spiritus vini überging, ebenſo wie man auch alcool auri ſtatt aurum alcolisatum ſagte? Namentlich die eine der oben aus Libavius angeführten Stellen, wo vini alcool und vinum alcalisatum als gleichbedeutend zuſammengeſtellt werden, ſcheint mir dieſer jedenfalls gewagten Vermuthung einige Wahrſcheinlichkeit zu geben.

Weingeiſt. Benennungen.

Wenn auch der Alkohol ſchon im 13. Jahrhundert als ein vorzügliches menstruum gerühmt wird, ſo fehlen doch aus jener Zeit genauere Angaben darüber, welche Körper davon aufgelöſt werden. Um mit vegetabiliſchen Körpern Tincturen und Eſſenzen zu bereiten, wurde er vorzüglich in der Paracelſiſchen Schule angewandt. — Boyle wußte, daß der Weingeiſt Eiweiß zum Coaguliren bringt. Die Wichtigkeit des Weingeiſtes für die analytiſche Chemie wurde zunächſt daran erkannt, daß er einige in Waſſer lösliche Salze aus dieſer Löſung niederſchlägt. Raymund Lull wußte bereits, daß kohlenſaures Ammoniak mit ſtarkem Weingeiſt gerinnt (vergl. Theil III, Seite 245). Boyle erwähnt in ſeinen Experiments of the mechanical causes of chemical Precipitation (1675), daß ſtarker Wein-

Eigenſchaften.

Weingeiſt. Eigenſchaften.

geiſt eine geſättigte Kochſalzlöſung niederſchlägt. Um verſchiedene Salze bei der Mineralwaſſeranalyſe zu trennen, wandte Boulduc ſchon 1726 den Weingeiſt an; Macquer beſtimmte von 1762 an (in mehreren nach dieſer Zeit in den Schriften der Turiner Akademie veröffentlichten Abhandlungen) die Löslichkeit vieler Salze in Weingeiſt genauer; Lavoiſier publicirte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1772 eine beſondere Abhandlung über den Gebrauch des Weingeiſtes bei Mineralwaſſeranalyſen, und auch Bergman bediente ſich bei ſolchen Unterſuchungen dieſes Hülfsmittels. — Daß ſtarker Weingeiſt mit Schnee vermiſcht Kälte hervorbringt, wußte ſchon Boyle; daß Weingeiſt bei der Vermiſchung mit Waſſer Erwärmung hervorbringt, zeigte Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae 1732; daß dabei eine Verminderung des Raumes eintritt, Réaumur in den Pariſer Memoiren für 1733.

Anſichten über ſeine Conſtitution.

Höchſt wechſelnd waren die Anſichten über die chemiſche Conſtitution des Weingeiſtes. Raymund Lull betrachtete ihn als den mercurialiſchen Beſtandtheil des Weins. Baſilius Valentinus (vergl. Seite 279) meinte hingegen, in dem Weingeiſt ſei ein mercurialiſcher (im Feuer unveränderlicher) und ein ſchwefliger (der bei dem Brennen verändert werde) Beſtandtheil; in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Da ein rectificirtes Aqua vitae oder Branntwein angezündet wird, mit einer Flamme, ſo ſcheidet ſich der Mercurius und der Sulphur vegetabilis von einander, der Schwefel brennet ganz hitzig, denn es iſt ein lauter Feuer, ſo fleuget der zarte Mercurius hinweg in der Luft, und gehet wiederum in ſein Chaos«; und in ſeinen »Handgriffen« ſchreibt er vor, einen »spiritus vini, der keine Phlegma noch vegetabiliſchen Mercurium mehr in ſich habe, ſondern ein lauter sulphur vini ſeye«, mit Salzſäure zu behandeln. — Später, wo man das Princip der Brennbarkeit oft auch als Fett oder Oel bezeichnete (vergl. Theil III, Seite 106 f.), wurde auch der Weingeiſt als der ölige Beſtandtheil des Weins bezeichnet; spiritus vini est spiritus oleosior ex vino prolicitus, ſagt Libavius in ſeiner Alchymia (1595). N. Lemery betrachtete in ſeinem Cours de chymie (1675) den Weingeiſt als ein mit Salzen verbundenes Oel: L'esprit inflammable du vin n'est autre chose qu'une huile exaltée par des sels, et une preuve incontestable de ce que j'avance, c'est qu'il n'y avait que l'huile dans le moust qui fut capable de s'enflammer; ſonſt bezeichnet er aber

auch den Weingeiſt als den ſchwefligen Beſtandtheil des Weins, und ſagt, der Weingeiſt ſei un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution der Aetherarten), nennt auch den Rückſtand von der Bereitung des Weingeiſtes un vin dépouillé de ses esprits sulphureux. — Willis meinte in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675), der Weingeiſt beſtehe nicht bloß aus dem öligen oder ſchwefligen (brennbaren) Element, ſondern ſchließe auch geiſtiges ein; man könne ihn mittelſt Schwefelſäure zerlegen, indem dieſe den ölartigen Beſtandtheil austreibe, und ſich mit dem geiſtigen vereinige (vergl. unten die Geſchichte der Darſtellung des Aethers; was damals geiſtiges Princip hieß, wurde auch oft mercurialiſches genannt, und Willis' Anſicht lautete alſo in der gewöhnlicheren Sprache der damaligen Zeit ausgedrückt, der Weingeiſt beſtehe aus dem ſchwefligen und dem mercurialiſchen Elemente). — Kunkel war der Anſicht, der Weingeiſt ſei ein zuſammengeſetztes Salz; daß eine Säure darin enthalten ſei, behauptete er namentlich in ſeiner an Dr. Voigt zu Berlin gerichteten Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) und in ſeinem »Probirſtein de acido et urinoso, Sale calido et frigido«, welche letztere Schrift er 1685 der Londoner Societät vorlegte, damit dieſe in ſeinem Streite mit Voigt entſcheide. Der Letztere hatte, den früheren Anſichten ſich anſchließend, behauptet, der Weingeiſt ſei etwas Oeliges. Noch in ſeinem Laboratorium chymicum beſtritt Kunkel dieſe Meinung; der Weingeiſt könne nichts Oelartiges ſein, weil er ſich zu Waſſer anders verhalte, als die Oele, und weil er mit Alkalien keine Seife bilde; er ſei ein sal liquidum et duplicatum (vergl. Theil III, Seite 73), und daß er brennbar ſei, beruhe auf dem Gehalt an einer Terra viscosa. — Becher äußert ſich über die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes ähnlich wie N. Lemery; auch er meint, in dieſem Körper ſeien ſchweflige und ſalzige Theile enthalten, und behauptet in ſeiner Physica subterranea hinſichtlich des Weingeiſtes und der Eſſigſäure: spiritus vini et aceti inter se differunt, quod prior plures partes sulphureas, pauciores salinas, posterior plures salinas, pauciores sulphureas contineat. — Stahl behauptete in ſeiner Zymotechnia (1697), der Weingeiſt entſtehe durch das Zuſammentreten einer ſubtilen Säure mit einem öligen Körper und mit Waſſer. — Fr. Hoffmann lehrte in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), der Weingeiſt ſei nur eine Verbindung von feinem Oel und Waſſer (Nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phle-

Weingeiſt. Anſichten über ſeine Conſtitution.

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

gmate, est spiritus vini rectificatissimus), und in seiner Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732), er bestehe aus einem vegetabilischen Oele, etwas Säure und Wasser (Spiritus vini nihil aliud est, quam oleum subtile vegetabile mediante substantia acida salina per fermentativum motum attenuata, et cum proportionata phlegmate connexa); die Abscheidung des Oels könne man dadurch bewirken, daß man das damit verbundene Wasser durch Schwefelsäure entziehe (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten). — Juncker behauptete in seinem Conspectus chemiae (1730), der Weingeist sei aus dem sauren, dem wässerigen und dem brennbaren Grundstoffe zusammengesetzt. — Boerhave meinte in seinen Elementis chemiae (1732), der Weingeist sei ein höchst einfacher Körper; und er war selbst geneigt, ihn für das pabulum ignis, wie er das Princip der Brennbarkeit nannte (vergl. Theil III, Seite 117) zu halten. J. F. Cartheuser behauptete in seinen Elementis Chymiae (1736), nicht Oel, sondern reines Phlogiston sei in dem Weingeist mit dem reinen wässerigen Element verbunden. Auch Macquer erklärte sich 1778 in seinem Dictionnaire de chymie für diese Ansicht; er behauptete, der Weingeist enthalte kein fertig gebildetes Oel, wohl aber die entfernteren Bestandtheile, aus welchen sich ein ölartiger Körper bilden könne (vergl. die Ansichten über die Entstehung und die Constitution des Aethers). Doch blieben noch mehrere Chemiker der älteren Meinung getreu; Scheele meinte in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782, in dem Weingeiste sei ein ölartiger Körper durch Phlogiston und Feuerstoff mit Wasser vereinigt, und Wiegleb in seinem Handbuche der allgemeinen Chemie (1781), er enthalte ein ätherisches Oel und Wasser. Früher (1772) hatte gar Westendorf in seiner Dissertatio de optima acetum — — conficiendi ratione behauptet, aus dem reinen Weingeiste lasse sich durch wiederholte Destillation ein Oel abscheiden, welches den ätherischen Pflanzenölen ähnlich sei; Westrumb widerlegte dies, aber er meinte (1785), der Weingeist könne als versüßte Weinsteinsäure (Weinsäureäther) angesehen werden, oder er bestehe aus Weinsteinsäure, Wasser und Phlogiston.

Alle Ansichten der Art (und jeder bedeutende Chemiker der damaligen Zeit hatte seine eigene, zum Theil noch sonderbarere als die angegebenen, wie denn Göttling 1797 behauptete, der Weingeist bestehe aus Lichtstoff, Wasserstoff, wenig Kohlenstoff und einer unvollkommenen Pflanzensäure) traten bald zurück vor Lavoisier's Entdeckung, daß die elementaren Bestandtheile

des Weingeiſtes Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſeien. — Ueber die früheren Wahrnehmungen hinſichtlich der Bildung von Waſſer und Kohlenſäure bei der Verbrennung des Weingeiſtes, und über die Schlüſſe, welche Lavoiſier daraus, nach der Erkenntniß der Zuſammenſetzung dieſer Körper, in Beziehung auf die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes zog, habe ich ſchon Seite 248 ff. geſprochen. Lavoiſier betrachtete den Kohlenſtoff, den Waſſerſtoff und den Sauerſtoff als die hauptſächlichſten Beſtandtheile des Weingeiſtes, hielt es indeß (in der Abhandlung über die Verbindung des Sauerſtoffs mit dem Weingeiſt und anderen brennbaren Körpern, welche in den 1787 erſchienenen Memoiren der Pariſer Akademie für 1784 enthalten iſt) für wahrſcheinlich, es möchten noch einige andere Körper in geringer Menge in die Zuſammenſetzung deſſelben eingehen. In der That behauptete Th. von Sauſſure, der Weingeiſt enthalte auch Stickſtoff (vergl. Seite 258), welche Angabe er indeß ſelbſt 1814 berichtigte. Die Analyſe des Alkohols, welche er damals publicirte (vergl. Seite 260), ſtimmt mit der richtigen Zuſammenſetzung dieſes Körpers ſo nahe überein, daß wir hier die Angaben über die Ermittlung der Beſtandtheile des Alkohols ſchließen können.

Weingeiſt. Anſichten über ſeine Conſtitution.

In den früheren Behauptungen über die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes, welche eben beſprochen wurden, liegt bereits Vieles, was an ſpätere Anſichten über die rationelle Conſtitution dieſes Körpers erinnert. In den erſten Jahren nach der Entdeckung der entfernteren Beſtandtheile des Weingeiſtes bekümmerte man ſich wenig darum, welche näheren Beſtandtheile in demſelben anzunehmen ſeien. Später wurden wieder Anſichten darüber aufgeſtellt, und zwar hauptſächlich in Beziehung auf die Umwandlung des Weingeiſtes in Aether; ich werde über dieſe ſpäteren Anſichten in Betreff der rationellen Conſtitution des Alkohols, ſo weit dies im Plan dieſer Arbeit liegt, weiter unten, bei der Betrachtung der Meinungen über die Entſtehung und die Conſtitution der Aetherarten, berichten. Zunächſt iſt zu unterſuchen, welche Vorſtellungen man ſich früher über die Erzeugung des Weingeiſtes, über die Gährung, machte.

Die Kenntniſſe der Alten über die Gährung waren rein empiriſch, ohne daß ſich auch nur eine Spur einer theoretiſchen Auffaſſung dieſes Vorganges fände. Die älteſte Wahrnehmung der Weingährung reicht über die Grenze

Gährung. Kenntniſſe der Alten darüber.

Gährung. Kenntniſſe der Alten darüber.

der ſicheren hiſtoriſchen Nachrichten hinaus; nach der Sage der Aegypter lehrte Oſiris, nach der der Griechen Bacchus die Menſchen, den Weinſtock zu bauen und Wein zu bereiten; nach der Ausſage der älteſten iſraelitiſchen Schriften geſchah dies zuerſt durch Noah. Die Aegypter und die Germanen kannten ſchon vor dem Anfang unſerer Zeitrechnung die Bereitung des Bieres; daß der Saft des Palmbaumes, der von Obſt, Honig und Waſſer u. a. zu Wein werden (die geiſtige Gährung zeigen) kann, war gleichfalls bekannt. Die Brotgährung war den Iſraeliten zu Moſes' Zeit bekannt, welcher geſäuertes (durch Sauerteig zum Gähren gebrachtes) von ungeſäuertem Brote unterſcheidet. — Zur Einleitung der Gährung des Brotes bedienten ſich die Alten eines Zuſatzes von früher bereitetem und ſauer gewordenem Teige, oder von Bierhefe (dem Schaum, welcher ſich bei der Gährung des mit Getreide bereiteten Getränkes bildet: Galliae et Hispaniae frumento in potum resoluto, spuma ita concreta pro fermento utuntur; qua de causa levior illis, quam ceteris, panis est, berichtet Plinius), oder von Weinhefe, die mit Mehl vermiſcht aufbewahrt und als Ferment angewandt wurde. Plinius meint, bei der Gährung des Brotteiges ſei Säure thätig: palam est naturam (farinae) acore fermentari.

Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemiſten u. Iatrochemikern.

Bei den Alchemiſten finden ſich die Bezeichnungen fermentatio und fermentum ſehr häufig, aber ich verzweifle faſt daran, mir einen klaren Begriff über den Sinn, den jene damit verbanden, zu verſchaffen. Dieſe Ausdrücke ſind bei den Alchemiſten des 13. bis 15. Jahrhunderts in einer ſehr allgemeinen Bedeutung genommen. Damals wurde kein Unterſchied zwiſchen unorganiſchen und organiſchen Körpern gemacht; die Metalle dachten ſich Viele als aus einer Art Samen entſtehend; Ausdrücke, welche jetzt nur in Beziehung auf organiſche Subſtanzen angewandt werden, wurden damals auch in Hinſicht auf unorganiſche gebraucht. So findet man bei den Schriftſtellern des genannten Zeitraumes oft den Ausdruck Putrefaction für die langſame Auflöſung eines unorganiſchen Körpers, ſo wird häufig Fermentation als gleichbedeutend mit Digeſtion, und die Bezeichnung Ferment für jede chemiſch wirkende Subſtanz gebraucht. Häufig bedeutet auch bei den Alchemiſten fermentum den Stein der Weiſen, oder einen zu ſeiner Darſtellung nothwendigen Körper. Ueber die Unverſtändlichkeit der Alchemiſten in Beziehung auf das, was ſie unter Gährung verſtanden, mögen die nachfolgenden Stellen urtheilen laſſen. Raymund Lull hat in dem zweiten

Lull's Anſichten.

Theile ſeines Testamenti novissimi ein Kapitel de Fermentis, welches anfängt: Fili, cum medicinis fermentorum potes fermentare naturam omnium corporum, et dicimus tibi, quod antequam velis fermentare, videas primo quod fermentum bene praeparatur. Fili, praeparatio istius est, quod illud sit transactum primo per naturae principalia controvertentia, antequam de isto facias fermentationem; quia tibi illud fiat principio pulvis calcinatus per liquefactionem, secundario pulvis resolutus per dissolutionem, et tertio pulvis inceratus per coagulationem, et quarto sublimatus per separationem. — — Fili, fermentum est corpus perfectum subtiliatum, et alteratum per potestatem dictorum convertentium. Nicht viel weniger unklar ſind die Belehrungen, welche Petrus Bonus von Ferrara in ſeiner (um 1330 bis 1340 geſchriebenen) Margarita pretiosa über die fermentatio giebt; er giebt wenigſtens zu, daß dieſer Gegenſtand im Allgemeinen ſehr dunkel behandelt wurde, zeigt an, daß, was er über das fermentum ſagt, ſich zunächſt auf den Stein der Weiſen beziehe, und behauptet endlich, das Ferment verſetze die in Gährung zu bringende Maſſe in einen dem ſeinigen gleichen Zuſtand. Das Kapitel der genannten Schrift, welches de fermento handelt, enthält Folgendes: De fermento, sine quo ars Alchemiae perfici et compleri non potest, occultissime et velatis sermonibus tractaverunt philosophi, quoniam ipsum est de secretissimis terminis hujus. Sicut igitur intelligimus, disseramus nunc. Apud philosophos fermentum dupliciter videtur dici: uno modo ipse lapis (philosophorum) ex suis elementis compositus, et completus in comparatione ad metalla; alio modo illud, quod est perficiens lapidem et ipsum complens. De primo modo dicimus, quod sicut fermentum pastae (Brotteig) vincit pastam, et ad se convertit semper, sic et lapis convertit ad se metalla reliqua. Et sicut una pars fermenti pastae habet convertere infinitas partes pastae et non converti, sic et hic lapis habet convertere plurimas partes metallorum ad se, et non converti. Wie der Sauerteig eigentlich wirkt, ſagt aber Petrus Bonus nicht; er beſchränkt ſich auf die Bemerkung, dieſer Stoff wirke per virtutem quandam additam, per quam recipit potentiam alterandi et convertendi aliam pastam ad se. Auch das Liber duodecim portarum des Georg Ripley enthält eine Abhandlung de fermentatione, aber auch nur im alchemiſtiſchen Sinne, und ſo noch viele andere Schriften des 15. Jahrhunderts, aus denen ebenſo wenig über die damaligen Anſichten betreffs der eigentli-

Gährung.

Petrus Bonus' Anſichten.

Gährung. chen Gährung zu lernen ist, wie aus den eben mitgetheilten Stellen der früheren.

Basilius Valentinus' Ansichten. Etwas deutlicher äußert sich über die eigentliche Gährung Basilius Valentinus. In seinem »Triumphwagen des Antimonii« ist die Rede davon, daß man zu der Bereitung des Bieres Hefe anwende, »welche dem Bier eine innerliche Entzündung bringt, daß sichs in sich selbsten erhebt, und eine Absonderung und Scheidung geschicht des Trüben von dem Klaren«. Er scheint zu glauben, der Weingeist (dessen Abscheidung auch aus Bier durch die Destillation er kannte) präexistire in der ungegohrenen Flüssigkeit, die Gährung sei eine Reinigung, durch welche der Weingeist erst offenbar werde; ungegohrenes Bier zeige bei dem Trinken keinen Effect, »dieweil der würkende Spiritus durch die Unreinigkeit sein Amt zu vollbringen verhindert wird, wie denn ebener Massen und ingleichen am Weine befunden und gespüret wird, daß derselbige vor seiner Verjährung, ehe die Unreinigkeit dadurch von ihm abgesondert wird, sein Amt zu würken nicht so vollständig verrichten noch vollbringen kann, wie nach der Absonderung und Scheidung puri ab impuro, welches nun alles durch die Trunkenheit beweißlich gemachet wird; da man siehet und befindet, daß neu unvergohren Bier, und neu unvergohrner Wein, keinen spiritum bei der operation von sich giebt«. Uebrigens braucht auch noch Basilius den Ausdruck Fermentation für chemische Veränderung unorganischer Substanzen.

Libavius' Ansichten. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595) über die Gährung: Fermentatio est rei in substantia, per admistionem fermenti quod virtute per spiritum distributa totam penetrat massam et in suam naturam immutat, exaltatio. Das Ferment müsse von verwandter Natur sein, wie die in Gährung zu bringende Substanz; die letztere müsse sich im flüssigen oder doch in leicht zertheilbarem Zustande befinden. Die Wirkung des Ferments beruhe auf der Wärme (agit fermentum praesidio caloris interni maxime). Ueber die geistige Gährung insbesondere sagt er noch: Sunt etiam fermentationes in vegetabilibus. Et primum quidem illa usitatissima in massa frumentacea per fermentum acidum, cujus naturam imitatur, vel etiam superat spiritus ardens ex frumentis extractus, vel fecibus potionum inebriantium, sicut et ipsae feces vini vel cerevisiae fermentant. Deinde est fermentatio potuum, qua fervescunt et secessu facto repurgantur. Ea item fit per feces valentes e vino vel cerevisia sumtas. Ita cum e polenta aquam ardentem elicere volunt, eam fermentant.

Mutatur enim illa mistura ad naturam fermenti, maxime si bis fiat. In dem erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae ſpricht er ſich dagegen aus, die Digeſtion und die Fermentation als einerlei Operation zu betrachten; die erſtere ſei ein motus ad mistionem, non ad perfectionem, welche letztere durch die exaltatio in der Fermentation vor ſich gehe. Er ſpricht hier auch davon, daß die Putrefaction der Fermentation nahe verwandt ſei, und ſich hauptſächlich davon durch die Art der Produkte unterſcheide. Darin ſtimmten auch alle folgenden Chemiker überein, daß Fermentation und Putrefaction verſchiedene Wirkungen einer ähnlichen Urſache ſeien. Gährung.

Der Ausdruck Fermentation behält indeß ſeine ausgedehnteſte Bedeutung bei den meiſten Jatrochemikern, bei denen damit faſt jede Einwirkung, welche zwei Körper auf einander hervorbringen, bezeichnet wird. Es geſchieht dies z. B. bei van Helmont, deſſen (1648 publicirter) Ortus medicinae geradezu die Behauptung enthält, bei jeder Veränderung finde Gährung Statt: Docebo, omnem transmutationem formalem praesupponere fermentum corruptivum. Auf Gährung beruhe die Bildung des Gaſes im Magen, welches Aufſtoßen verurſacht, die anderen phyſiologiſchen Vorgänge im Körper (Erzeugung des Blutes und anderer Säfte), die von ihm geglaubte wunderbare Entſtehung von Thieren (vergl. Theil I, Seite 118), das Aufbrauſen von Alkalien und Säuren, und viele andere Erſcheinungen. In Beziehung auf die geiſtige Gährung macht er aufmerkſam auf die dabei ſtattfindende Entwicklung eines Gaſes; er handelt davon unmittelbar nach der Beſprechung, daß ein Gas bei der Verbrennung der Kohlen entſtehe, aber ich finde keine Stelle bei ihm, worin er dieſe beiden Gaſe ausdrücklich als einerlei Körper bezeichnet. Die Benennung spiritus sylvestris geht bei ihm auf ſehr verſchiedene Gaſe (vergl. Theil I, Seite 121 f.); das bei dem Verbrennen von Kohlen entſtehende Gas nennt er ſpecieller gas carbonum, das bei der Weingährung ſich entwickelnde gas vinorum. Dagegen macht er die richtige Bemerkung, bei der (geiſtigen) Gährung werde etwas verflüchtigt, was ohne Gährung ſich als Kohle zeigen könne (fermentum volatilizat, quod alias in carbonem mutatur); beſtimmt erklärt er, das gas vinorum ſei von dem Weingeiſt gänzlich verſchieden; er ſelbſt habe früher, autoritate scriptorum ignorantum delusus, an die Identität beider Körper geglaubt, aber er habe ſich durch Experimente von der Verſchiedenheit derſelben überzeugt. Er drückt ſich, aber undeutlich, ſo über die Gährung aus, Van Helmont's Anſichten. Beachtung des bei der Gährung ſich entwickelnden Gaſes.

Gährung. als ob aus dem Ferment in die gährungsfähige Masse etwas einem Samen Vergleichbares übergehe, in dessen Entwicklung die Gährung bestehe; imago fermenti impraegnat (die gährungsfähige) massam semine, ist der Abschnitt seines Werkes überschrieben, wo er vorzüglich von der Gährung handelt.

Später, 1664, untersuchte Wren das bei der Gährung sich entwickelnde Gas, und fand, daß es, ähnlich dem aus Weinsteinsalz mit Säure gewonnenen, absorbirbar durch Wasser ist (vergl. Theil III, Seite 180 f.). Weniger die Bildung eines Gases, als die Mitwirkung der atmosphärischen Luft oder eines in derselben enthaltenen Körpers berücksichtigte Mayow, welcher in seinem Tractate de Sal Nitro et Spiritu nitro-aëreo (1669; vergl. Theil III, Seite 191 ff.) auch über den Einfluß des von ihm in der Luft angenommenen salpeterartigen Bestandtheiles auf die Gährung handelt. Seine Darstellung wird dadurch undeutlich, daß er geistige Gährung, Essiggährung und Fäulniß in Eins zusammenwirft, und was er in einer Beziehung Richtiges sagt, ist oft in anderer Hinsicht irrig. So meint er, bei jeder Gährung sei die Mitwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr des spiritus nitro-aëreus aus ihr, nothwendig, und stützt diese Behauptung auf Beobachtungen über die Fäulniß und die Mittel, diese abzuhalten. (Quando rerum corruptio a calido humidoque extraneis instituitur, motus intestinus a particulis nitro-aëreis ab aëre suggestis praecipue efficitur. — — Hinc ea, quae spiritum nitro-aëreum excludunt, res a corruptione vindicant; quae ratio est, quod vegetabilium fructus, uti etiam carnes butyro coopertae, a putredine diu praeserventur.)

Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß.

Auf die Unzulässigkeit der Ansicht, das Aufbrausen der Säuren und (kohlensauren) Alkalien gehöre unter die Gährungserscheinungen, machte zuerst Sylvius de le Boë in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo (1659) aufmerksam, wo er behauptete, bei der eigentlichen Gährung gehe eine Zerlegung, bei der Effervescenz der Säuren und Alkalien aber eine Verbindung vor sich. Effervescentia ex spiritus acidi et salis lixiviosi, aliusve subjecti cujusvis fixum salem concludentis, concursu orta toto caelo differt a fermentatione. Hujus namque finis est partium misti ad faciliorem sui segregationem dispositio per salini earundem vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidi cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsis conjunctio.

Unterscheidung der Fermentation und der Effervescenz. — Sylvius de le Boë.

Die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung sah auch N. Lemery in sei-

nem Cours de chymie (1675) ein, ob er gleich Fermentation und Effer- Gährung. N. Lemery's Anſichten.
veſcenz manchmal noch verwechſelt. Nachdem er die letztere abgehandelt hat, ſagt er: La fermentation qui arrive à la paste, au moust, et à toutes les autres choses semblables, est differente de celle dont nous venons de parler, en ce qu'elle est bien plus lente; elle est excitée par le sel acide naturel de ces substances, lequel se dégageant et s'exaltant par son mouvement, rarefie et éleve la partie grossière et huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit soulever la matière. La raison pour laquelle l'acide ne fait point fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont composées de parties pliantes qui cédent à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céderoient à des aiguilles qu'on pousseroit dedans. Ainsi il me semble, qu'on pourroit admettre deux sortes de fermentation; une qui seroit de l'acide avec l'alcali, et on l'appelleroit effervescence, et l'autre qui seroit lors que l'acide rarefie peu à peu une matière molasse comme la paste, ou claire et sulphureuse comme le moust, le sydre et tous les autres sucs de plantes: on nommeroit cette dernière sorte, fermentation. Was nach Lemery's Meinung bei der geiſtigen Gährung eigentlich vorgeht, ergiebt ſich aus folgender Stelle. Er beſpricht, daß der ungegohrene Moſt nicht berauſche und bei der Deſtillation keinen Weingeiſt abgebe, was beides erſt nach vollendeter Gährung eintrete; pour expliquer cet effet, il faut sçavoir que le moust contient beaucoup de sel essentiel; ce sel comme volatil faisant effort dans la fermentation pour se détacher des parties huileuses par lesquelles il étoit comme lié, il les penetre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que par ses pointes subtiles et tranchantes il les ait rarefiées en esprit; cet éffort cause l'ébullition qui arrive au vin, et en même temps sa purification; car il en fait séparer et écarter les parties les plus grossières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se petrifie aux côtez du tonneau, et l'autre se precipite au fond, c'est ce qu'on appelle le tartre et la lie. L'esprit inflammable du vin n'est donc autre chose qu'une huile exaltée par des sels. Nicht ſo richtig, als dieſes van Helmont gethan hatte, unterſchied Lemery das ſich bei der Gährung entwickelnde Gas von dem Weingeiſt, indem er beide mit demſelben Namen bezeichnet; was er esprit nennt, bedeutet oft richtig den letzteren Körper, aber unrichtig wendet er es z. B. in folgender Stelle an:

Gährung. La fermentation est une ébulition faite par des esprits qui cherchent issuë pour sortir de quelque corps: car rencontrant des parties terrestres ou grossiers qui s'opposent à leur passage, ils font gonfler et rarefier la matière jusqu' à ce qu'ils en soient détachez.

Becher's Anſichten. Becher hielt die Gährung für etwas der Verbrennung Aehnliches; wie bei der letzteren (vergl. Theil III, Seite 108), ſo finde auch bei der erſteren eine Zertheilung Statt. Auch er glaubte, bei der (geiſtigen) Gährung müſſe die Luft einwirken können; nur Süßes (Zuckerhaltiges) könne die (geiſtige) Gährung erleiden; der Weingeiſt entſtehe erſt durch die Gährung; die geiſtige wie die Eſſiggährung beruhe auf der Einwirkung falziger und ſchwefliger (brennbarer) Partikeln auf einander, und je nachdem die einen oder die anderen vorwalten, entſtehe Eſſig oder Alkohol (vergl. Seite 283); endlich meinte er, der Eſſig könne künſtlich wieder in Alkohol verwandelt werden, indem er das Aceton für identiſch mit Weingeiſt hielt. — Weitläufig handelt Becher über die Gährung in ſeiner Physica subterranea (1669). Er ſagt hier, die Fäulniß habe das mit der Gährung gemein, daß bei beiden Proceſſen eine Zertheilung (rarefactio) ſtatthabe, aber die erſtere bilde verſchlechterte, die letztere verbeſſerte Producte. Drei Arten der Gährung gebe es, intumefactio (Gasentwicklung, die bei dem Aufſchwellen kranker Thiere, bei der Vermiſchung von Alaunſolution mit Weinſteinſalz und in ähnlichen Fällen ſich zeige), proprie fermentatio (Gährung im engeren Sinne oder geiſtige Gährung) und acetificatio seu acescentia (Eſſiggährung). Die unverſehrten Trauben kommen nach ihm nicht in geiſtige Gährung, weil die Luft keinen Zutritt hat (doch giebt er zu, außer der Gährung an der Luft, der fermentatio aperta, gebe es auch eine fermentatio clausa, bei welcher in den Getränken ſich eine große Menge sylvestrium spirituum anhäufe). Die geiſtige Gährung werde augenblicklich gehemmt durch Zuſatz von Weinſteinſalz oder Weingeiſt in angemeſſener Menge. Weiter behauptete er, Wein könne bei völligem Abſchluß der Luft in Eſſig übergehen. Von ſeinen anderen weitläufigen Deductionen läßt ſich nicht wohl ein Auszug geben; doch will ich hier noch die conciſere Zuſammenfaſſung ſeiner Anſichten mittheilen, welche ſein Alphabetum minerale (1682) enthält: Sunt duae rarefactionis species, quibus natura ut duobus brachiis utitur: fermento nempe et igne, scilicet fermentatione et ustione sororibus germanis, utrisque naturae ancillis, summe necessariis. Fermentatio est particularum sulphurearum condensatarum elevatio, rare-

factio et extensio, mediante fermento et aëre. Ubi notandum: 1) Nihil in occluso fermentare. 2) Fermentationis finem esse acescentiam. 3) Nihil fermentare, quod non sit dulce. Acida enim, ut mala citrea, sal commune, nitrum non fermentantur. 4) Si fermentatio justo diutius continuet, elevari particulas salinas et praedominare sulphureis, fierique acetum. 5) Ante fermentationem non dari spiritum ardentem. 6) Reactione aceti spiritus, super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas; ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni improprie vocant. 7) Fermentatione finita tria resultant; nempe faeces, substantia media subacida, et spirituosa sulphurea inebrians. Gährung.

Von beſonderer Wichtigkeit für die Geſchichte der Chemie ſind Willis' und Stahl's Anſichten über die Gährung, weil ſie (in der Ausbildung, die ihnen der Letztere gab) bis zum Sturze des phlogiſtiſchen Syſtems allgemein angenommen blieben, und weil ſich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zuſtande der Wiſſenſchaft entſprechenden Weiſe, in neuerer Zeit wieder discutirt worden ſind. In Willis' und Stahl's Gährungstheorien iſt zuerſt der Satz deutlich ausgeſprochen, ein in Zerſetzung begriffener Körper könne dieſen Zuſtand auf einen anderen übertragen. In früheren Schriften wird zwar ſchon manchmal die Gährung als auf einer Bewegung beruhend bezeichnet, aber die genannten Chemiker nehmen zuerſt an, das Ferment befinde ſich in einer zerſetzenden Bewegung und trage dieſe auf den gährungsfähigen Körper über. Aufſtellung der Anſicht, Gährung beruhe auf einer Uebertragung der Bewegung.

Willis handelt über die Gährung in ſeiner Diatribe de fermentatione, welche zuſammen mit einer Diatribe de febribus 1659 publicirt wurde. Er behauptet darin, als die Elemente der Körper ſeien mit größter Wahrſcheinlichkeit spiritus, sulphur, sal, aqua et terra anzuſehen; ein Körper, welcher dieſe Elemente ſo enthalte, daß ſie darin zu mehreren näheren Beſtandtheilen vereinigt ſeien (ein aus heterogenen Beſtandtheilen zuſammengeſetzter Körper), könne ſich durch Gährung verändern, indem dieſe jene Elemente in Bewegung ſetze, aus den bisher beſtanden habenden Verbindungen herausbringe und zu neuen vereinige. Fermentatio est motus intestinus cujusvis corporis, cum tendentia ad perfectionem ejusdem corporis vel propter mutationem in aliud. Das Ferment ſei ein Körper, welcher in innerer Bewegung begriffen ſei, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper, indem es dieſem ſeine Bewegung mittheile. Plures sunt modi quibus Willis' Anſichten.

Gährung. fermentatio promovetur. Primus et praecipuus erit fermenti cujusdam corpori fermentando adjectio; cujus particulae cum prius sint in vigore et motu positae, alias in massa fermentanda otiosas et torpidas exsuscitant, et in motum vindicant.

Stahl's Ansichten. Stahl hat seine Ansichten vorzüglich in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697) ausgesprochen; die wichtigsten Stellen werde ich nach der (1734 erschienenen) deutschen Uebersetzung dieser Schrift anführen. — Er behauptet, Gährung und Fäulniß seien analoge Vorgänge, und es lasse sich selbst leicht darthun, daß die Gährung nur ein specieller Fall der Fäulniß sei. Er giebt folgende Beschreibung der Gährung: »Die fermentation ist eine, durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte zusammenstoßende und reibende Bewegung unzähliger, aus Saltz, Oehl und Erde, zwar nicht aufs innigste und allerfesteste, doch in gewissem Maaße mit einander verknüpfter Theilchen, wodurch die Verbindung ihrer Grundanfänge« (Elemente) »allmählig geschwächt, ja in der That auseinandergesetzt, und durch langwieriges Untereinandertreiben verdünnt, hingegen andere aufs neue zusammenstoßende Theilchen mit einander verwickelt, und in solcher Verwickelung theils außerhalb des flüssigen Wassers verstoßen, theils aber in demselben aufbehalten werden, welche jedoch aus selbigem ebenfalls abgesondert oder abgezogen werden können. — Oder auch in weitläuftigerem Verstande: Die fermentation ist eine innerliche Bewegung, wodurch verschiedene nicht allzu fest verknüpfte Zusammensetzungen vermittelst einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen, und durch langwieriges Untereinandertreiben an einander gerieben und gestoßen werden, weßfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zusammenhanges von einander gerissen, die abgerissenen Theilchen aber durch das stete Reiben verdünnet und in eine neue und zwar stärkere Verbindung versetzet werden«. Weiter wird von dem Subjecte der Fermentation, dem (gährungsfähigen) Körper gehandelt; es wird gesagt, er müsse (aus Salz, Oel und Erde) zusammengesetzt sein, und zwar wird angenommen, er bestehe aus heterogenen kleinsten Theilchen (moleculis); als gährungsfähige Körper werden namentlich genannt die Zucker, Mehl und Milch enthaltenden. Später demonstrirt er, daß die innere Bewegung in einem Körper diesen verändern könne, und sucht an Modellen zu beweisen, wie die zusammengesetzten Molecüle eines Körpers durch einen äußeren Anstoß in ihrer Lage verändert und selbst zerlegt werden können. Seine Argumentation in einen kurzen Auszug zu bringen, habe ich vergeblich versucht. Im Allge-

meinen geht seine Ansicht dahin, bei der gährenden Bewegung werde der ursprüngliche in einem gewissen Verhältniß aus salzigen (sauren), öligen (brennbaren) und wässerigen Partikeln bestehende Körper in mehrere andere Substanzen umgewandelt, welche dieselben Bestandtheile, aber in anderen Verhältnissen, enthalten; bei der geistigen Gährung bilde sich eine Substanz, in welcher die brennbaren Partikeln vorwalten (Weingeist), bei der sauren Gährung vereinige sich der Weingeist mit einem Ueberschuß an Säure. Den Weingeist selbst betrachtete Stahl als nicht in dem gährungsfähigen Körper präexistirend, sondern als durch die Gährung neu gebildet. — (Dafür, daß Stahl die Uebertragung der zersetzenden Bewegung von einem Körper auf einen anderen bestimmt aufgefaßt hatte, mag als Beweis hier noch eine Stelle aus seinen Fundamentis Chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis stehen, welche nebst mehreren anderen zur Erläuterung seiner Ansichten über Gährung und Fäulniß der erwähnten Uebersetzung seiner Zymotechnia beigefügt ist: »Ein Körper, der in der Faulung begriffen ist, bringet einem andern von der Faulung annoch befreyten, sehr leichtlich die Verderbung zu Wege, ja es kann ein solcher, bereits in innerer Bewegung begriffener Körper einen andern annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanen Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung hineinreissen«.)

Gährung. Stahl's Ansichten.

Stahl's Anhänger hielten lange an dieser Theorie der Gährung fest; nur wurde, was Stahl als ölige Theile bezeichnet hatte, später immer als Phlogiston benannt (die Zymotechnia erschien, wie erwähnt, 1697; den Ausdruck Phlogiston führte Stahl's Specimen Becherianum 1702 in häufigeren Gebrauch ein). Kunkel scheint zwar nicht ganz einverstanden mit diesen Ansichten gewesen zu sein; Stahl's Zymotechnia kam mehrere Jahre vor seinem Tode heraus, und er kannte sie auch wohl, als er in den letzten Jahren seines Lebens das Laboratorium chymicum schrieb, aber er meint darin, »daß bishero keiner gelebt, und noch zur Zeit nicht lebet, auch nimmer kommen wird, der das Punctum Fermentationis recht accurat treffen sollte«. Uebrigens erwähnt hier Kunkel noch, daß die Gährung durch Zusatz von Säure, namentlich Schwefelsäure, oder Weingeist gehemmt werde. — Boerhave stimmt mit Stahl darin überein, daß er die Gährung als auf einer inneren Bewegung beruhend ansieht; er spricht in Hinsicht auf diese Erscheinung mehr von dem Effect als von dem Vorgang selbst. Seine Definition der Gährung ist: Fermentationis nomine intelligam motum intestinum, excitatum in Vegetabilibus, quo haec ita

Boerhave's Ansichten.

Gährung. mutantur, ut liquor, in destillatione inde primo vi ignis assurgens, sit acer, aquae miscibilis, calidi aromatici saporis, in igne olei instar inflammabilis, tenuis, volatilis; vel acer, acidus, ignem exstinguens et flammam, minus volatilis, tenuis. Er unterscheidet zwei Arten der Gährung, die geistige und die saure; er behauptet, wahre Gährung habe nur bei vegetabilischen Substanzen Statt, bei animalischen nur Fäulniß, welche indeß auch auf einer inneren Bewegung beruhe.

Erst 1776 wagte ein Chemiker, Stahl's Ansichten über die Gährung offen zu bestreiten. Für mehrere Körper, welche man früher als durch chemische Processe neu erzeugt betrachtet hatte, suchte man damals zu zeigen, daß sie dabei nur abgeschieden werden; so wurde damals allgemein anerkannt, daß bei der Verbrennung der Pflanzen das in der Asche sich findende Alkali

Wiegleb's Ansichten. nicht neu gebildet, sondern nur abgeschieden wird. Wiegleb nahm an der Entscheidung dieses Gegenstandes thätigen Antheil (vergl. Theil III, Seite 49), und der Erfolg, dessen er sich dabei erfreute, mag ihn veranlaßt haben, ähnliche Behauptungen in Beziehung auf die Gährung aufzustellen. In seinem »Neuen Begriff von der Gährung und den ihr unterwürfigen Körpern« (1776) suchte er die Ansicht durchzuführen, Weingeist und Essigsäure seien in den gährungsfähigen Körpern schon gebildet, als nähere Bestandtheile, aber in fester Verbindung, enthalten, und bei der Gährung werden sie nur abgeschieden. Gren und besonders Westrumb suchten ihn zu widerlegen, der Letztere durch Versuche, wonach aus ungegohrenen Flüssigkeiten durch Destillation für sich kein Weingeist und durch Destillation mit Salpetersäure Nichts, was dem Salpeteräther ähnlich sei, erhalten werde.

Wiegleb's Theorie fand keine Unterstützung. Dagegen richtete sich zu jener Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr auf die Gasentwicklung, welche bei der geistigen Gährung statthat. Mac-Bride hatte in seinen Expérimental Essays (1764) gezeigt, daß bei der Gährung und der Fäulniß das Gas sich entwickelt, welches Black als fixe Luft genauer kennen gelehrt hatte. Cavendish bestimmte 1766, daß Zucker bei der geistigen Gährung 57 Procent (richtiger ist 51 Procent) fixe Luft liefere, welche mit der aus Marmor zu erhaltenden identisch sei.

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben. Lavoisier stürzte bei seiner Reform der chemischen Theorie auch die Ansichten Stahl's über die Gährung; seine eigene Meinung, welche sich auf die neu gewonnene Erkenntniß der Elementarbestandtheile in den vege-

tabiliſchen Verbindungen ſtützte, publicirte er in ſeinem Traité élémentaire de chymie (1789). Seine Erklärung iſt merkwürdig, weil ſie durchweg auf Annahmen von Quantitätsverhältniſſen beruht, die alle irrig ſind, ohne daß die daraus gefolgerte Anſicht in gleichem Grade irrig wäre. Der abſolute Alkohol war damals noch nicht bekannt, für die quantitative Zuſammenſetzung des Zuckers, der Eſſigſäure u. ſ. w. wurden ganz unrichtige Zahlen angenommen. Widerſprüche in der Erklärung fehlen nicht; ſo giebt Lavoiſier an, die entwickelte Kohlenſäure, deren Gewicht er beſtimmte, enthalte ſehr viel Waſſer; aber in der Berechnung findet ſich dieſelbe Quantität Kohlenſäure als waſſerfreie. Seine Berechnung iſt, mit möglichſter Vereinfachung der bis auf Grane angegebenen Verhältniſſe:

Anſichten der Antiphlogiſtiker über die Gährung. — Lavoiſier's Erklärung derſelben.

95,9 Pfund (kryſtalliſirter Rohr-) Zucker beſtehen aus 26,8 C; 7,7 H; 61,4 O.

und ſollen nach einem Verſuche folgende Zerſetzungsproducte ergeben haben:

57,7 Pfund Alkohol, welche beſtehen aus 16,7 C; 9,6 H; 31,4 O.
35,3 Pfund Kohlenſäure, welche beſtehen aus 9,9 C; 25,4 O.
2,5 Pfund Eſſigſäure, welche beſtehen aus 0,6 C; 0,2 H; 1,7 O.

(Der wahre Vorgang iſt:

95,9 Pfund (kryſtalliſirter Rohr-) Zucker beſtehen aus 40,4 C; 6,1 H; 49,4 O.

und geben bei der Gährung:

51,6 Pfund Alkohol, welche beſtehen aus 26,9 C; 6,7 H; 18,0 O.
49,4 Pfund Kohlenſäure, welche beſtehen aus 13,5 C; 35,9 O.)

Lavoiſier meint nun, bei Vergleichung dieſer Quantitäten ſehe man, daß der Gehalt des Zuckers an Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff hinreiche, allen Alkohol, alle Kohlenſäure und alle Eſſigſäure, welche bei der Gährung entſtehen, zu bilden; es ſei nicht nöthig anzunehmen, daß Waſſer dabei zerſetzt werde; man müſſe denn glauben, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſeien ſchon im Zucker als Waſſer enthalten. (In Beziehung auf die Eſſiggährung bemerkt Lavoiſier ſpäter, wo er dieſe Erſcheinung abhandelt, richtig, hierbei trete Sauerſtoff aus der Luft zu.) Nach ihm beſteht die Weingährung darin, daß der Zucker, ein Oxyd, in zwei Theile getrennt werde; der darin enthaltene Sauerſtoff verbinde ſich mit einem Theile des Kohlenſtoffes und bilde Kohlenſäure; der andere Theil des Kohlenſtoffes verbinde ſich mit dem Waſſerſtoff, um eine brennbare Subſtanz, den Alkohol, zu erzeugen, ſo daß, wenn es möglich wäre, die Kohlenſäure mit dem Alkohol zu verbinden, wieder Zucker entſtehen müßte. Doch macht er noch einmal darauf aufmerkſam, daß der Alkohol auch Sauerſtoff enthalte, und dieſem Sauerſtoffgehalt ſchreibt er es zu, daß der Alkohol mit Waſſer miſchbar ſei.

Gährung. Spätere Ansichten.

Wir können hier die ausführlichere Geschichte der Ansichten über die geistige Gährung schließen, da mit Lavoisier's Behandlung dieses Gegenstandes die Untersuchung darüber den Charakter annimmt, welchen sie jetzt noch hat, und da es nicht in unserem Plane liegt, die neueren Arbeiten hier vollständiger anzuführen Nur der späteren Meinungen wäre hier noch kurz zu erwähnen, welche Lavoisier's Ansicht entgegenstanden und jetzt nicht mehr beachtet werden. Es gehören dahin namentlich mehrere Behauptungen Fabbroni's, welche er in seiner Schrift dell' arte di fare il vino (die 1785 einen von der ökonomischen Gesellschaft zu Florenz über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis erwarb, und 1787 publicirt wurde) und in einer 1799 auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung aufstellte. Er meinte, daß in dem gegohrenen Weine der Weingeist noch nicht fertig gebildet sei, wenigstens nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern er entstehe erst bei der Destillation des Weines. Diese Behauptung stützte er darauf, daß die alkoholische Flüssigkeit, die man bei der Destillation des Weines erhalte, mit dem Rückstande vermischt eine andere Flüssigkeit bilde, als der ursprüngliche Wein gewesen sei; daß der dem Weine zugesetzte Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur davon abdestillirt werden könne, als der, welchen der Wein selbst bei dem Destilliren bilde; und endlich, daß man aus Wein durch Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Alkohol abscheiden könne, außer aus altem Wein, und da nur wenig. Auch Berthollet äußerte sich in seiner Statique chymique (1803) in diesem Sinne, und meinte, der Alkohol habe in dem Weine noch keine isolirte Existenz, sondern dieser sei, abgesehen von dem Weinstein und darin enthaltenen Säuren, ein homogener Körper, aus welchem sich erst bei dem Erhitzen Weingeist bilde. Brande (1811) und Gay-Lussac (1813) bewiesen hiergegen die Präexistenz des Alkohols in dem Weine vor der Gährung. Früher hatte Fabbroni geglaubt, die Weingährung beruhe auf der Einwirkung von Pflanzensäuren auf den Zucker des Mostes. Später betrachtete er als das Ferment bei der Weingährung eine vegetabilisch-animalische Materie (den Kleber), meinte aber, die Gährungsproducte stammen nicht allein von dem Zucker, sondern auch wesentlich von dem Ferment; der Kohlenstoff des Klebers liefere mit dem Sauerstoff des Zuckers die Kohlensäure und der desoxydirte Zucker bilde mit dem Wasserstoff und dem Stickstoff des Klebers den Wein. Die schon von Lavoisier ausgesprochene Ansicht, daß die bei der geistigen Gährung auftretenden Producte wesentlich nur aus den Be-

ſtandtheilen des Zuckers gebildet werden, vertheidigten zunächſt wieder Gay-Luſſac und Döbereiner.

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

Ueber die Entdeckung des Aethers findet man ſehr verſchiedene Angaben; bald ſoll Raymund Lull im 13., bald Baſilius Valentinus im 15., bald Valerius Cordus im 16., bald Frobenius im 17. Jahrhundert ihn entdeckt haben. Es läßt ſich nicht leugnen, daß höchſt wahrſcheinlich Raymund Lull bereits Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelt hat, aber des Aethers geſchieht doch bei ihm keine irgend deutliche Erwähnung. In ſeiner Epistola accurtationis lapidis benedicti, welche er an den König Robert von Schottland ſchrieb, ſagt er: Habeas vitrioli bene lucidi, et optimi cinnabrii in aequali pondere, et insimul miscendo optime tere, et in sole desicca sic, quod tibi videatur, quod tota aquositas exibit, sic exiverit. Tunc projice intus aquam tuam (Weingeiſt, von deſſen Bereitung er vorher geſprochen hat) et distilla lento igne in principio, et in fine forti, ut moris est in aqua philosophorum acuta, et tunc spiritus quintae essentiae vitrioli et cinnabrii, quae principaliter constituunt lapidem mineralem, miscentur et conjungentur cum spiritu quintae essentiae aquae ardentis, qui spiritus est anima lapidis vegetabilis, ut tibi notum est. Et hoc continua usque ad decem vices, puta a quinta incipiendo. Et sic cum istis corporibus continua distillationes quinquies. Dieſe letzteren Angaben ſcheinen mir bedeuten zu ſollen, man ſolle die Deſtillation immer wieder mit neuen Materialien wiederholen, nicht aber, man ſolle das Deſtillat der erſten Operation wieder deſtilliren; Lull konnte nach dieſen Angaben eine Miſchung erhalten, worin ſich Weingeiſt und Schwefelſäure befanden, aber keine Ausſage findet ſich bei ihm, die zunächſt auf Aether hinwieſe. Auch bei Baſilius Valentinus kommen Stellen vor, welche zeigen, daß er Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelte, meiſt mit Zuſatz noch anderer Subſtanzen. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« wird das Vitriolöl als rother Spiritus aus dem Vitriol bezeichnet; weiter heißt es: »So das Gold im Geiſt des gemeinen Saltzes zerbrochen und geiſtlich gemachet wird, durch die Diſtillirung, und ſein Schwefel ihm benommen, und dem rothen Spiritu nach ſeinem gewiſſen Gewichte zugefügt wird, daß er ſich ſolviren möge,

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

alsdann putrificiret eine Zeitlang mit Spiritu vini ihm zugeſetzt, weiter digerirt gelinde, und ſo öfter davon abgezogen, bis nichts mehr im Grunde bleibet, ſo kannſt du ein aurum potabile machen. Merck aber, daß der rothe spiritus von ſeiner Schärfe muß corrigiret und in eine Süße gebracht werden, ſubtil durchdringend, liebliches Geſchmacks und an Geruch wohlriechend.« In ſeiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« lehrt er die Bereitung des Vitriolöls, und ſagt dann: »Dieſes Oels nimm eine Mark, geuß darzu zehn Loth spiritus vini, der aufs höchſte iſt gebracht worden, und diſtillire es durch eine gläſerne Retorte zuſammen herüber, wenn das geſchehen, ſo geuß neuen spiritum vini darzu, auch zehen Loth, und diſtilliers wohl vermacht herüber, das thue auch zum dritten mahl, alſo daß dreißig Loth spiritus vini zu einer Mark Oels kommen". Von dem Deſtillat ſagt er nichts; als Reſultat der Arbeit ſoll ein »praeparirtes Oel« herauskommen, womit er nur den Rückſtand gemeint zu haben ſcheint. Von dieſen Stellen wurde namentlich die erſtere zum Beweiſe angeführt, daß ſchon Baſilius etwas über den Aether gekannt habe. — Eine Miſchung von Weingeiſt und Aether war vielleicht die Arznei, welche Paracelſus unter dem Namen des spiritus vitrioli ant-epileptici anpries, und die er in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen alſo machen lehrt: »So iſt das mein Proceß, daß der spiritus vini werde in dem Vitriol imbibiret, nachfolgend deſtillirt, wie ich angezeigt habe, von den feuchten und trocknen spiritibus«. Wie ſeine Anhänger dieſe Stelle ſpäter auslegten, ergiebt ſich aus Pezoldt's unten anzuführender Bereitung der genannten Paracelſiſchen Arznei.

Eine beſtimmtere Kenntniß des Aethers veranlaßte indeß zuerſt Valerius Cordus, ein deutſcher Arzt, welcher 1544 auf einer Reiſe in Italien ſtarb. Die Vorſchrift zur Bereitung des Aethers veröffentlichte nach deſſelben hinterlaſſenen Papieren Conrad Geßner, in dem Thesauro Euonymi de remediis secretis (1552) und in einer Abhandlung de artificiosis extractionibus, de destillatione oleorum, de destillatione olei chalcanthi (1561); ſie wurde in die ſpäteren Ausgaben der von Valerius Cordus auf Verlangen des Nürnberger Rathes ausgearbeiteten (1535 zuerſt publicirten) erſten deutſchen geſetzlichen Pharmakopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeſchaltet. Hiernach ſollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeiſtes und Vitriolöles während zweier Monate digerirt, und dann im Waſſer- und Aſchenbade abdeſtillirt werden; das

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

Deſtillat beſtehe aus zwei Flüſſigkeiten, deren obere abgeſondert und als das oleum vitrioli dulce verum aufbewahrt werden ſoll. Es erwähnten zwar ſpäter mehrere Chemiker dieſes Präparats, z. B. Libavius in ſeiner Alchymia (1595; Spiritus vitrioli acidus vel oleum colcotarinum figitur cum vini spiritu, crebro circulando et abstrahendo donec in dulce oleum mutetur), Oswald Croll in ſeiner Basilica chymica (1608), Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675; Quod in spiritu vini pars sulphurea a spirituosa distincta fuerit, hoc experimento didici: Rec. spiritus vitrioli [Vitriolſäure] acerrimi ℥ß., spiritus vini rectificati ℥j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneus videtur] avocato, crassamentum nigrum copiosum in fundo remaneat; spiritus hic capiti mortuo reaffundatur et duabus vel tribus cohobiis destillatio repetatur; demum habebis duos distinctos liquores immiscibiles, videlicet unum acido-spirituosum inferius subsidentem, et alterum limpidissime oleosum, supernatantem, qui procul dubio vini pars sulphurea pura putaque est, separata et per se manens, dum pars spirituosa sali acido connubit; am Rande wird die ölartige [mit Waſſer nicht miſchbare] Flüſſigkeit als sulphur sive oleum vini bezeichnet) u. A.; aber bald verlor ſich die Kenntniß deſſelben faſt gänzlich, ſo daß Stahl in ſeiner Dissertatio de elogiis vitrioli (1716) meinte, es könne ſich gewiß Niemand rühmen, ein ſüßes Oel aus Vitriolſäure darzuſtellen, womit ſich doch Paracelſus ſo ſehr gebrüſtet habe. Wenig trug auch zur chemiſchen Kenntniß des Aethers die Verbreitung ſeiner Miſchung mit Weingeiſt bei (ein »Unterricht vom Gebrauch des Balsami liquidi und liquoris anodyni mineralis« erſchien ſchon 1706), die zuerſt ein Haller Apotheker Martmeyer unter dem letzteren der eben angeführten Namen oder als Panacea vitrioli verkaufte, und welche auf Fr. Hoffmann's Empfehlung und unter ſeinem Namen (liquor anodynus Hoffmanni oder Hoffmann'ſche Tropfen) viel gebraucht wurde. Die Bereitung dieſer Arznei blieb nämlich längere Zeit Geheimniß; wenig beachtet wurde die Vorſchrift, welche A. F. Pezoldt 1719 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher für die Darſtellung des spiritus vitrioli antepileptici Paracelsi et peculiaris sulphuris vitrioli anodyni gab. Paracelſus' oben angegebene Vorſchrift führte dieſer ſo aus: Man ſolle calcinirten Vitriol mit Weingeiſt tränken, und dann deſtilliren, zuerſt gehe der Weingeiſt, dann die Schwefelſäure über; es verbreite ſich dabei ein ſchwefliger Geruch; das Deſtillat ſolle man

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

mit dem dritten Theile des rückſtändigen Colcothars nochmals deſtilliren; hac encheiresi impetratur spiritus volatilis penetrans, odore grato vinum malvaticum vel hispanicum aemulans.

Eine genauere Kenntniß des Aethers wurde aber erſt dann wieder erlangt, als man ihn iſolirt und nicht mit Weingeiſt vermengt darſtellte, und als charakteriſtiſches Kennzeichen beobachtete, daß er ſich nicht mit Waſſer miſcht. Es lenkte ſich die Aufmerkſamkeit der Chemiker beſonders wieder auf dies Präparat, als in den Philosophical Transactions für 1730 ein Aufſatz von Auguſt Siegmund Frobenius (of a Spiritus aethereus) erſchien, in welchem die Eigenſchaften eines ätheriſchen Körpers angerühmt wurden, ohne daß über die Bereitung des letzteren etwas mitgetheilt worden wäre. Es wird hier geſagt, der ätheriſche Körper verfliege an der Luft, aber unter der Glocke der Luftpumpe erhalte er ſich und bilde keine Blaſen; auf die Haut gebracht, verurſache er Kälte; er brenne auf Waſſer; er löſe vegetabiliſche und animaliſche Stoffe, und ziehe das Gold aus der Goldauflöſung an ſich; er ſei nicht corroſiviſch, miſche ſich nicht mit ſauren noch mit alkaliſchen Flüſſigkeiten, und ſei die leichteſte aller Flüſſigkeiten. — Gewiß iſt, daß der Verfaſſer dieſes Aufſatzes ein Deutſcher war; Einige behaupten, der Name Frobenius ſei nur ein angenommener geweſen, aber dies ſcheint nicht der Fall zu ſein, da der fragliche Chemiker unter dieſem Namen mit mehreren anderen Gelehrten, namentlich mit St. F. Geoffroy, in Correſpondenz ſtand, und der Familienname Frobenius in Deutſchland vor jener Zeit vorkommt (es gab mehrere Gelehrte dieſes Namens). In einer Nachſchrift zu Frobenius' Aufſatz gab Hanckwitz einige Aufklärung über die Bereitung des Aethers; es ſcheint hiernach, als ob Frobenius ſeinen Aether in Hanckwitz' Laboratorium bereitet habe, und zwar nach Angaben Newton's (dieſer war 1727 geſtorben), welche Hanckwitz zur Dispoſition ſtanden. Der Letztere ſagt nämlich, als Frobenius in ſeinem Laboratorium mit der Darſtellung des Aethers beſchäftigt geweſen ſei, habe er wiſſen wollen, was Newton darüber geſagt habe, und es habe ſich gefunden, daß dieſer Schwefelſäure und Weingeiſt angewandt habe. Doch weiche der ätheriſche Weingeiſt Frobenius' von dem Newton's hinſichtlich der Darſtellung ab. Dieſer werde aus gleichen Theilen nach dem Maaß und nicht nach dem Gewicht bereitet; die obere Schicht werde von der unteren nicht brennbaren durch einen Trichter getrennt; die letztere weggeworfen, die erſtere bei gelinder Wärme aus einer Retorte deſtillirt, und

zu dem Deſtillat Alkali geſetzt, wo der Aether oben aufſchwimme. Frobenius ſelbſt that Alles, was er konnte, um die Bereitungsmethode des Aethers geheim zu halten, aus deſſen Verkauf er und Hanckwitz ein Gewerbe machten; ſo ſchickte er 1730 vier Fläſchchen davon an St. F. Geoffroy, und legte ein kurzes Manuſcript bei, worin er die Eigenſchaften des neuen Körpers rühmte, und wo er am Schluß über die Bereitung deſſelben ſagte: Paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis. — Als Frobenius der Londoner Royal Society ſeine erſte Mittheilung (1730) über den Aether gemacht hatte, war von ihm auch eine Beſchreibung ſeines Darſtellungsverfahrens beigelegt worden, die man aber ſeinem Verlangen gemäß nicht publicirte; es geſchah dies nach ſeinem Tode in den Philosophical Transactions für 1741 durch Cromwell Mortimer. Zu jener Zeit ſtellte Frobenius den Aether dar, indem er gleiche Theile Vitriolöl und höchſtrectificirten Weingeiſt allmälig in einer gläſernen Retorte miſchte, und bei gelinder Wärme (während dreier Tage) überdeſtillirte. Das Deſtillat ſollte ſo oft wieder zurückgegoſſen und auf's Neue deſtillirt werden, bis die Flüſſigkeit in der Vorlage in zwei Schichten getheilt erſcheine. So weit, ſagte er, ſei der Proceß auch Newton bekannt geweſen. Im Jahre 1740 legte er bei der Societät noch zwei Vorſchriften zur Bereitung des Aethers nieder. Nach der zuletzt übergebenen ſollen gleiche Gewichte Vitriolöl und Alkohol gemiſcht und ſo langſam deſtillirt werden, daß man zwiſchen je zwei fallenden Tropfen des Deſtillates 5 oder 6 zählen könne. Die Vorlage müſſe gewechſelt werden, ſo bald ſich der dem Majoran ähnliche Geruch in einen ſauren verwandle. Wenn der Aether übergegangen, und die Retorte erkaltet ſei, ſo könne man zu dem Rückſtande die Hälfte des urſprünglich angewandten Weingeiſtes zuſetzen, und wieder deſtilliren, und damit ſo lange fortfahren, als man noch Aether erhalte, und bis der Rückſtand in der Retorte ganz zu Kohle geworden ſei. Dem abgeſchiedenen Aether ſolle man flüchtiges Laugenſalz zuſetzen, bis kein Aufbrauſen mehr erfolge, und dann im Waſſerbade rectificiren.

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

Zu der Zeit, wo dieſe letztere Veröffentlichung Statt hatte, war übrigens die Bereitung des Aethers ſchon ziemlich allgemein bekannt. Bald nach dem Erſcheinen der erſten Aufſätze von Frobenius und Hanckwitz (1730) beſchäftigten ſich damit in Deutſchland Stahl (in ſeinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC, 1731), Fr. Hoffmann (in einer

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Diatribe de acido vitrioli vinoso, 1732) und Pott (in einer Dissertatio de acido vitrioli vinoso, 1732). Sie beschrieben die Erscheinungen, welche sich bei der Darstellung dieses Präparates ereignen, genauer, Hoffmann rieth, den Aether zu weiterer Reinigung von anhängender Säure über Alkali zu rectificiren, Pott, das Destillat zu fractioniren, damit nicht der zuerst übergehende Spiritus von dem später sich bildenden Aether auflöse. In Frankreich beschäftigten sich zunächst damit Duhamel und Grosse (ihre Abhandlung findet sich in den Pariser Memoiren für 1734). Irregeführt durch die mysteriösen Angaben Frobenius', versuchten sie zuerst den Aether aus ätherischen Oelen darzustellen; ihrer Angabe nach sollte man es für unmöglich halten, daß man nach den früheren Nachrichten hätte vermuthen können, der Aether werde aus Weingeist und Vitriolöl dargestellt, und Grosse und St. F. Geoffroy werden als die Chemiker genannt, welche ganz selbstständig auf die Idee gerathen wären, der Aether möge sich wohl aus Alkohol und Vitriolöl bereiten lassen. Grosse wandte, um den Aether aus dem Destillat vollständiger zu gewinnen, einen Zusatz von Wasser an und rectificirte bei gelinder Wärme, was sich hier abschied. Auch Hellot arbeitete über diesen Gegenstand, und publicirte in den Pariser Memoiren für 1739 eine Abhandlung darüber. Sehr vollständig handelte über die Darstellung des Aethers Baumé in seiner Dissertation sur l'éther (1757). Daß dieser Körper in 10 Theilen Wasser auflöslich ist, wurde 1758 durch den Grafen von Lauraguais bekannt. Daß man den Rückstand von der Aetherbereitung zur Aetherificirung von frischem Weingeist benutzen könne (was schon Frobenius gewußt hatte, und was in Deutschland inzwischen von mehreren Chemikern vorgeschrieben worden war), zeigte besonders Cadet 1774; die Einführung dieser Methode erniedrigte den Preis des Aethers bedeutend (in einer Discussion zwischen Cadet und Baumé, welcher Letztere des Ersteren Darstellungsart kritisirte, gab jener an, Baumé verkaufe die Unze Aether zu 12 Livres, er zu 40 Sous). — Ganz reinen Aether, durch die Anwendung von Chlorcalcium, darzustellen, lehrte Lowitz 1796.

Benennungen.

Der Aether heißt bei Valerius Cordus und den nächstlebenden Chemikern oleum vitrioli dulce, bei Willis oleum oder sulphur vini, bei Fr. Hoffmann, Pott u. A. acidum vitriolicum vinosum; Hoffmann erklärte sich auch mit der Benennung spiritus vini vitriolatus einverstanden. — Die Benennung Aether findet sich schon ziemlich frühe in chemischen

Aether. Benennungen.

Schriften; nach der älteren Anſicht über das Weltgebäude iſt die Atmoſphäre von einer noch feineren Flüſſigkeit, als die Luft, von dem Aether, umgeben; daher die Bezeichnung Aether für jede ſehr durchdringende leichtflüchtige (nach oben ſtrebende) Subſtanz, namentlich den ſtarken Weingeiſt. So wird in Cardanus' Opusculis artem medicam exercentibus utilissimis (1559) ein ſiebenmal rectificirter Weingeiſt als Aether bezeichnet, und Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595), man ſolle den Weingeiſt rectificiren, donec aetheris purissimi instar pelluceat. Dieſe Benennung in der jetzt gebräuchlichen Bedeutung zu brauchen, gab zuerſt Frobenius (1730) Anlaß, welcher den Aether spiritus aethereus nannte. Schon um 1734 war dafür die kürzere Bezeichnung Aether im Gebrauch, zunächſt in Frankreich; oft wurde damals auch die fragliche Subſtanz als liquor oder aether Frobenii bezeichnet. — Die Bezeichnung Naphtha (welche eigentlich auf Steinöl geht) wurde um dieſelbe Zeit auch dem Aether, ſeiner Leichtentzündlichkeit wegen, beigelegt. Als man noch andere Aetherarten kennen lernte, wurde der mittelſt Schwefelſäure dargeſtellte als Vitriol- oder Schwefeläther oder Vitriol- oder Schwefelnaphtha bezeichnet.

Darſtellung des Aethers mittelſt anderer Subſtanzen.

Die Einwirkung der Phosphorſäure auf den Weingeiſt unterſuchte ſchon Scheele; in ſeiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erſchienenen Abhandlung über den Aether ſagt er, daß die Phosphorſäure mit Weingeiſt keinen Aether bilde. Lavoiſier bemerkte in ſeiner zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorſäure (welche in den 1784 publicirten Schriften der Pariſer Akademie für 1781 enthalten iſt), bei der Deſtillation der Phosphorſäure mit Alkohol habe er zuweilen einen Aethergeruch wahrgenommen, ohne daß er indeß jemals auf dieſe Art einen einzigen Tropfen Aether für ſich habe darſtellen können. Ebenſo behauptete Cornette, in den (1785 publicirten) Schriften derſelben Akademie für 1782, durch öfteres Abziehen des Alkohols über Phosphorſäure erhalte man einen dem Aether näher kommenden Geiſt. Weſtrumb verſuchte 1783, Phosphorſäure und Braunſtein auf Weingeiſt einwirken zu laſſen, und gab an, eine geiſtige Flüſſigkeit von verändertem Geruche, aber keinen Aether erhalten zu haben. Man glaubte damals allgemein, wenn es gelinge, mit Phosphorſäure einen Aether darzuſtellen, ſo müſſe dieſer Phosphorſäure in ſich enthalten, wie man ja damals in jedem Aether einen Gehalt an der Säure, mittelſt deren er bereitet worden, annahm; in der That hatte Guyton de

Darstellung des Aethers mittelst anderer Substanzen, als Schwefelsäure.

Morveau in seinen Elemens de chymie (1778) behauptet, bei der Destillation von Phosphorsäure mit Weingeist werde ein Theil der ersteren mitverflüchtigt. Der Apotheker Boudet zu Paris gab 1800 an, das bei der Erhitzung von Phosphorsäure und Weingeist später übergehende Destillat liefere bei der Rectification eine Flüssigkeit, welche sich nicht vollständig mit Wasser mische und ein wahrer Aether sei. Ueberzeugender bewies Boullay 1807, daß sich ein Aether bildet, wenn man Weingeist allmälig zu erhitzter Phosphorsäure treten läßt; er glaubte, unter allen Aetherarten komme der so dargestellte dem Schwefeläther am nächsten, und Fourcroy und Vauquelin, welche von dem Pariser Institute zur Berichterstattung über diesen Gegenstand aufgefordert worden waren, erkannten Boullay's Phosphoräther und den Schwefeläther als identisch. 1811 entdeckte Boullay die Darstellung des Aethers mittelst Arsenikſäure, die mittelst Fluorborongas Desfosses 1821, nachdem schon Gay-Lussac und Thénard in ihren Recherches physico-chimiques (1811) die Möglichkeit dieser Bildung bei der Erkenntniß, daß das Fluorborongas in Berührung mit organischen Materien Wasserstoff und Sauerstoff aus diesen zu Wasser zusammentreten lasse, vorausgesagt hatten. Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Chlorzink entdeckte Masson 1838.

Ehe wir über die früheren Ansichten hinsichtlich der Entstehung und der Constitution des Aethers berichten können, müssen wir noch die Bekanntwerdung einiger anderen Aetherarten betrachten. Früher betrachtete man alle Aether, aus welcher Säure mit Alkohol sie auch dargestellt sein mochten, als analoge Körper; wir müssen deshalb die Ansichten über den eigentlichen Aether und über die zusammengesetzten Aetherarten in dem Folgenden in Einem Zusammenhange besprechen.

Salpeteräther.

Als den ersten Entdecker des Salpeteräthers findet man häufig Raymund Lull genannt, und zum Beweise wird sich auf eine Stelle in seinen Experimentis bezogen, wo er die Vorschrift giebt, gleiche Gewichtstheile calcinirten Vitriol, Salpeter und entwässerten Alaun mit halb so viel calcinirtem Weinstein und Zinnober zu mischen, und mit Weinstein zu destilliren; bei dem Destilliren soll erst schwache, dann allmälig immer stärkere Hitze gegeben werden; das Destillat soll noch einmal über dieselben festen Substanzen abgezogen, und dies Verfahren einigemal wiederholt werden.

Habebis aquam mineralem physicam, meint Lull, sive menstruum foe- Salpeteräther.
tens cum sua forma; haec aqua potestatem habet calcinandi, ac eodem tempore solvendi omnia metalla, cum conservatione formae vegetativae. Von etwas, was Salpeteräther ſein könnte, iſt hier keine Rede. Daß Salpeterſäure ſich mit Weingeiſt heftig erhitzt, wußte zwar Lull, aber den Salpeteräther, der ſich dabei bildet, ließ er weggehen; er ſagt in ſeinem Testamento novissimo, nachdem er die Bereitung der Salpeterſäure gelehrt hat: Divide illam (aquam fortem) in duas partes, unam partem serva pro calcinatione corporum perfectorum, aliam autem partem pondera, et si fuerit lib. j. pone lib. j., vel dimidiam quod sufficiet, aquae vitae summe rectificatae et acutae cum sale tartari vel vini, quod melius est. Et teneas vas in manibus, et non ponas in terra, vel alio loco, donec cessaverit furor. Et est commixtio vegetabilis cum minerali; sigilla cum cera et permitte per diem; postea in B (balneum?) pones per duos dies, et destilla deinde in cinere. Et habebis aquam limpidam et clarificatam, et ponderosam. Mehr als nur die heftige Einwirkung der Salpeterſäure auf Weingeiſt kannte vielleicht Basilius Valentinus, welcher in dem Triumphwagen des Antimonii ſagt: »So man spiritum vini in Scheidewaſſer geußt, ſo geſchicht eine große Entzündung, und will keine Natur die andere leichtlich zum Vertrag annehmen, wer ſie aber in der Distillation uniren, conjugiren und vereinigen kann, nach rechtem philoſophiſchen Gebrauch, der kann in vielen Dingen noch wohl etwas würkliches mit ihnen ausrichten«. Bei den Jatrochemikern kam ein Mittel, welches eine durch Weingeiſt veränderte Salpeterſäure ſein ſollte, in häufigen Gebrauch, als spiritus nitri dulcis oder dulcificatus. Aber bei der Darſtellung deſſelben ließ man immer den Salpeteräther weggehen, und ſuchte den verſüßten Salpetergeiſt aus dem, was nach der Einwirkung beider Flüſſigkeiten bleibt, durch Deſtillation zu gewinnen, oder betrachtete dieſes nach der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt und nach der heftigen Einwirkung Zurückbleibende geradezu als verſüßten Salpetergeiſt (das letztere that namentlich N. Lemery in ſeinem Cours de chymie). — Hugens und Papin zeigten in den Philosophical Transactions für 1675, daß bei der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt unter der Glocke der Luftpumpe eine elaſtiſche Flüſſigkeit ſich bildet, und Boyle in ſeiner Schrift: The aërial Noctiluca (1680), daß die hierbei ſich entwickelnde Luftart entzündlich iſt. Auf die Bildung einer bei der Miſchung von Salpeterſäure

Salpeteräther.

und Weingeist aufschwimmenden Flüssigkeit machte zuerst Kunkel in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) aufmerksam. Diese Entdeckung wurde damals nicht beachtet; die Erscheinung selbst zu beobachten, bot sich auch immer weniger Gelegenheit, da man zu jener Zeit anfing, den salpeteräthertaltigen Weingeist durch Destillation von wenig Salpetersäure mit vielem Weingeist darzustellen. Fr. Hoffmann schreibt in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum 1722 vor, auf 1 Theil Säure wenigstens 5 bis 8 Theile Weingeist zu nehmen, während man früher meist gleiche Gewichtstheile beider Substanzen auf einander einwirken ließ. Zunächst machte auf den eigentlichen Salpeteräther Navier, Arzt zu Chalons sur Marne, wieder aufmerksam; er hatte zufällig bei dem Mischen von Salpetersäure und Weingeist einen ätherischen Geruch wahrgenommen, und als er gleiche Volume beider Flüssigkeiten mischte, und das Gefäß sogleich verschloß, schwamm nach 10 Tagen ein ätherisches Oel oben auf. Diese Wahrnehmung theilte er 1742 durch Duhamel der Pariser Akademie mit; die entstehende Flüssigkeit wurde als eine dem Frobenius'schen Aether sehr nahe kommende bezeichnet. Dieselbe Beobachtung veröffentlichte 1746 G. H. Sebastiani in seiner Dissertatio de nitro, ejus relationibus et modo cum ejus acido oleum naphthae parandi, und zwar, wie namentlich von R. A. Vogel in dessen Institutionibus Chemiae (1755) versichert wird, ohne von Navier's Versuche etwas zu wissen. — Der Methode, in einem hohen Gefäße Salpetersäure, Wasser und Weingeist über einander zu schichten, wo sich bei der allmäligen Mischung Salpeteräther bildet, bediente sich Black 1769; nach einem Dr. Fischer, durch welchen diese Darstellungsweise in Deutschland hauptsächlich bekannt wurde, nannte man sie auch oft die Fischer'sche. Der Navier'schen Darstellungsweise näherte sich wieder Tielebein in Schwerin, welcher 1782 als die beste Bereitungsart angab, starke Salpetersäure und Weingeist in der Kälte in einem sogleich zu verschließenden Gefäße zu mischen, und den sich bildenden Aether zu scheiden. Dieser Vorschlag gab zur Veröffentlichung einer Menge von Aufsätzen und zu einer lange dauernden Discussion hinsichtlich der Zweckmäßigkeit desselben Anlaß. — Daß sich der Salpeteräther auch durch vorsichtige Destillation von Salpetersäure und Weingeist darstellen lasse, zeigte zuerst G. M. G. Henkel in seiner Dissertatio de naphtha nitri etiam per ignem elaboranda (1761). Die vielen einzelnen Vorschriften zur Bereitung dieses Präparates können hier nicht alle aufgezählt werden.

Angaben, welche mit der Bereitung des Chloräthyls in Verbindung ſtehen, finden ſich ſchon bei Baſilius Valentinus. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſchreibt er: »Dieſes ſag ich euch, da der Geiſt des gemeinen Saltzes mit dem spiritu des Weines vereinigt, und zum drittenmahl mit ihm übergezogen wird, ſo wird er ſüſſe und verlieret ſeine Schärfe«. In dem vierten Buche ſeines letzten Teſtamentes, wo er die »Handgriffe« abhandelt, ſagt er: »Nimm einen guten spiritum salis, der wohl dephlegmirt und keine Wäſſerigkeit mehr in ſich hat. Deſſen Recip. ein Theil, geuß darzu einen halben Theil des beſten und aufs höchſt gebrachten spiritus vini, der auch keine phlegma noch vegetabiliſchen Mercurium mehr in ſich habe, ſondern ein lauter sulphur vini ſeye, lutir einen Helm auf und zeuchs ziemlich ſtark mit einander über, daß nichts in fundo bleibe; was übergeſtiegen iſt, nimm und geuß abermahl halb ſo viel, als es zuſammen wiegt, spiritum vini darzu, und zeuchs über, etwas ſtärker als das erſte mahl, wiegs aber und thue es zum dritten mahl, aber allemahl ſtärker übergezogen, thue es alsdann in einen Kolben wohl verlutirt und putrificiers zuſammen einen halben Monat oder ſo lang bis es alles ganz ſüß worden, in einem ganz linden balneo, ſo iſt der spiritus salis et vini bereitet und hat ſeinen ſchroffen Geſchmack verloren, und iſt geſchickt zu extrahiren.« Auf die Bildung von verſüßter Salzſäure bezieht ſich auch vielleicht die oben (Seite 299) angeführte Stelle: »So das Gold« u. ſ. w. Baſilius behandelte auch das Antimonchlorid mit Weingeiſt, giebt aber nichts an über die Veränderung, welche dieſer letztere dabei erleidet; in ſeinem »Triumphwagen des Antimonii« lehrt er Oel aus Antimon (Antimonchlorid) mittelſt Sublimat und Spießglanz zu bereiten (vergl. Seite 108 f.), und ſagt dann nur: »Rectificir ſolch Oehl mit dem Geiſte des Weins, ſo iſt es fertig und wird blutroth, erſtlich aber iſt es weiß und geſteht wie Eis oder geronnene Butter«. Salzäther.

Die Verſüßung der Salzſäure (Darſtellung einer Löſung von Chloräthyl in Weingeiſt) iſt den ſpäteren Chemikern im Allgemeinen wohlbekannt. — Glauber ſagt in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) von der ſtarken Salzſäure, welche er durch Erhitzen des Chlorzinks erhielt (vergl. Theil III, Seite 347): »Wenn man zu einem ſolchen ſtarken spiritu salis einen dephlegmirten spiritum vini geußt, und eine Zeitlang digerirt, ſo macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tödtet ſein sal volatile, daß ein liebliches klares oleum vini oben aufſchwimmt, welches das geringſte

Salzäther. cordiale nicht ist«. Pott (Dissertatio de acido salis vinoso; 1739) wandte, um versüßten Salzgeist zu erhalten, Antimon- oder Arsenchlorid an. Vielen Chemikern mißglückte indeß die Darstellung des Aethylchlorids im isolirten Zustande, so daß Macquer in seinen Elemens de Chymie pratique (1751) bezweifelte, daß jemals eine wahre Salznaphtha dargestellt worden sei. G. F. Rouelle entdeckte 1759, daß bei der Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist Wasser aus dem Destillat einen leichten Aether abscheidet; diese Darstellungsmethode wurde durch den Marquis von Courtenveaux bekannt gemacht, der auch zu jener Zeit oft als der Entdecker derselben genannt wurde. Später wurde von noch mehreren Chlormetallen bekannt, daß sie bei der Destillation mit Weingeist Salzäther bilden, aber noch 1763 bezweifelte Wallerius (in seiner Dissertatio de dulcificatione acidorum) die Darstellung wahrer Salznaphtha, ebenso mehrere andere Chemiker (Westrumb bis 1797). — Wie schon der Erfurter Professor Ludolf in seiner »in der Medicin siegenden Chymie« (1749) mit gar keinem, und Baumé in seiner Dissertation sur l'éther mit sehr geringem Erfolg versucht hatten, ließ Woulfe (Philosophical Transactions für 1767) gasförmige Salzsäure auf Weingeist einwirken, und schied aus der überdestillirenden und mit Kalk rectificirten Flüssigkeit Salzäther. Nach dieser Methode das in Rede stehende Präparat sicher zu bereiten, lehrte besonders der Apotheker Basse in Hameln, nach welchem es auch öfter als Basse'scher Salzäther benannt wurde. — Daß sich aus dem Destillat von einer Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist mit Kochsalz auf Zusatz von Kalk ein Aether absondere, hatte schon Ludolf am angeführten Orte angezeigt.

Schwerer Salzäther. Das Chloräthyl unterschied man als leichten Salzäther von dem schweren Salzäther oder dem schweren Salzöl, auf dessen Bildung bei der Destillation von Kochsalz, Braunstein, Vitriolöl und Weingeist 1782 Westrumb (in Crell's Neuesten Entdeckungen in der Chemie) und Scheele (in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie) aufmerksam machten.

Essigäther. Den Essigäther entdeckte der Graf von Lauraguais; die Bereitung dieses Präparates wurde 1759 in den Schriften der Pariser Akademie veröffentlicht. Starke (durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer erhaltene) Säure bilde bei der Destillation mit Weingeist diesen Aether. Diese Angabe wurde von Einigen bestätigt, von Anderen bestritten; Scheele leugnete 1782 in den Schriften der Stockholmer Akademie, daß Essigsäure für sich mit

Weingeist diesen Aether bilden könne, aber er gab an, derselbe entstehe leicht, wenn man dem Weingeist und der Essigsäure bei der Destillation eine mineralische Säure zusetze, oder ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und einer Mineralsäure destillire. Daß die Essigsäure schon für sich den Weingeist ätherificiren könne, namentlich bei öfterer Cohobation, zeigte B. Pelletier 1786. Essigäther.

Als der Entdecker des Ameisensäureäthers wird gewöhnlich Arvidson genannt, dessen Dissertatio de acido formicarum 1777 erschien. Er sagt darin, daß bei der Destillation von Ameisensäure mit Weingeist zuerst Weingeist, dann ein in Streifen erscheinender Ameisenäther übergegangen sei; aber er scheint diesen Aether nicht isolirt erhalten zu haben, da er selbst bemerkt, die fragliche Flüssigkeit verdiene vielleicht die Bezeichnung Aether nicht, und da er kein charakteristisches Kennzeichen des Ameisenäthers (daß er z. B. auf dem Wasser schwimme) anführt. Bestimmt erhielt aber diesen Aether W. H. S. Bucholz (1782), welcher ihn aus dem Destillat von concentrirter Ameisensäure mit Weingeist durch Wasser abschied. Ameisenäther.

Savary gab in seiner Dissertatio de sale acetosellae (1773) an, die aus Sauerkleesalz durch Destillation erhaltene saure Flüssigkeit liefere mit Weingeist destillirt eine ätherische Feuchtigkeit, die auf dem Wasser schwimme. Es wurde hiernach die Existenz eines Sauerkleesalzäthers angenommen; was indeß Savary erhalten haben mochte, war offenbar kein Oxaläther. Bergman, dessen Dissertatio de acido sacchari 1776 erschien, berichtet darin, bei der Destillation von (aus Zucker mit Salpetersäure bereiteter) Kleesäure und Weingeist erhalte man ein Destillat, aus welchem sich durch Kalkwasser ein Aether abscheiden lasse. Oxaläther.

Scheele sagte in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 enthalten ist, die Benzoësäure bilde bei der Destillation mit Salzsäure und Weingeist einen Benzoëäther, aber mit Weinsteinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure gelinge es nicht, selbst nicht bei Zusatz einer Mineralsäure, Aether darzustellen. Weinsteinsäureäther hervorzubringen, bemühte sich auch Hermbstädt in demselben Jahre vergebens. Zunächst arbeitete über die mit vegetabilischen Säuren darzustellenden Aetherarten wieder Thénard, welcher 1807 die Existenz des Weinsteinsäure-, Citronensäure- und Aepfelsäureäthers ankündigte, und die Art sie zu bereiten angab. Andere Aetherarten.

Das sind die wichtigsten der früheren Arbeiten, durch welche die Existenz verschiedener Aetherarten nachgewiesen wurde. Ueber die erste Darstellung der vielen anderen Aetherarten, mit welchen später die Chemie bereichert worden ist, ein Register zu geben, scheint mir weniger nöthig. Wenden wir uns jetzt zu der Betrachtung der theoretischen Ansichten, welche man früher über die Constitution des eigentlichen Aethers und der zusammengesetzten Aetherarten hatte.

Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten. — Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers.

Die älteren Angaben über den Aether lassen kaum eine bestimmte Deutung in der Beziehung zu, ob man diese Substanz als nur aus dem Weingeist entstehend oder als einen Körper betrachtet habe, in welchen etwas aus der zu seiner Darstellung angewandten Schwefelsäure mit übergehe. Das Letztere dürfte sich aus den Bezeichnungen schließen lassen, die man dem Aether früher beilegte (oleum vitrioli dulce bei Valerius Cordus um 1540, spiritus vitrioli antepilepticus bei Paracelsus zu derselben Zeit), und aus Libav's Angabe (1595), das Vitriolöl, und nicht der Weingeist, werde bei der Aetherbereitung in ein süßes Oel verwandelt (vergl. Seite 301). Willis (1675) im Gegentheil scheint der Ansicht gewesen zu sein, der Aether sei der eigentliche brennbare (ölige oder schweflige) Bestandtheil des Weingeistes (vergl. Seite 301). Frobenius' marktschreierische Behauptung (1730), der Aether bestehe aus dem reinsten Feuer und dem subtilsten Wasser, fand weiter keine Anhänger. Dagegen gewann bald nach dieser Zeit die Ansicht vielfache Zustimmung, der gewöhnliche Aether sei eine Verbindung des Weingeistes oder eines Bestandtheils desselben mit Schwefelsäure, ähnlich wie die Verbindungen, welche man schon früher, wenn auch nicht im reinen Zustande, als versüßte Salzsäure oder Salpetersäure darstellen gelernt hatte.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert hatte die versüßte Salpeter- und Salzsäure als Verbindungen dieser Säuren mit Weingeist bezeichnet (vergl. Seite 307 und 309). Im 17. Jahrhundert bestand für diese Präparate die alte Ansicht noch unverändert; N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Versüßung der Salzsäure: Quand on dulcifie cet esprit (du sel), on le mèle avec de l'esprit de vin qui étant un soulfre, embarasse les pointes de l'acide et retient une partie de leur mouvement; und von der Versüßung der Sal-

peterſäure: Quand on méle cet esprit acide avec l'esprit de vin, qui est un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement, le volatile de l'esprit de nitre se lie à ce soulfre et il s'en fait un mélange très capable de s'enflâmer. Frühere Anſichten über die Conſtitution der zuſammengeſetzten Aetherarten. Ebenſo meint Fr. Hoffmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) über die Verſüßung der Salpeterſäure: Rationem processus hanc habet: quia nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phlegmate, est spiritus vini rectificatissimus, ideo congreditur et se intime miscet cum spiritu (nitri) hoc corrosivo, et ambo, facta conjunctione, migrant in tertium quoddam mixtum, quod resolutum in spiritu inflammabili transcendit alembicum et spiritum dulcificatum constituit.

Dieſe Anſicht über die Verſüßung der Salpeter- und Salzſäure wurde lange beibehalten, und auf andere neu entdeckte zuſammengeſetzte Aetherarten angewandt; mit ihr in Uebereinſtimmung ſtellte Guyton de Morveau 1782 in ſeinem erſten Verſuch einer Verbeſſerung der chemiſchen Nomenclatur (vergl. Theil II, Seite 416) den Alkohol zu den Baſen, weil er mit Säuren die Aetherarten bilde. Dieſe Anſicht wurde nach 1730 auch auf die Bereitung des Aethers übergetragen; es galt dieſer als eine verſüßte Schwefelſäure, als eine Verbindung von Schwefelſäure mit Weingeiſt oder dem eigentlichen brennbaren Beſtandtheil deſſelben; aber verſchieden waren die Betrachtungsweiſen in der Beziehung, ob einer dieſer Körper, und welcher, in der Miſchung des Aethers vorwalte. In Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732) finden ſich dieſe verſchiedenen Betrachtungsweiſen gemiſcht ausgeſprochen. Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung. Aus dem Titel erſieht man ſchon, daß von einer vermeintlichen Verbindung der Vitriolſäure mit Weingeiſt die Rede iſt, aber Hoffmann giebt ſogleich an, jedenfalls liefere der Weingeiſt den in dieſer Verbindung bei weitem vorherrſchenden Beſtandtheil; er ſagt, der Aether könne auch als spiritus vini vitriolatus bezeichnet werden, si a potiori quoad pondus denominatio sumenda est. Weiter meint er über den Aether: Ex mixtione ejus constat, quod confletur ex subtilissima combinatione acidi vitriolici, cum oleaginosa spiritus vini substantia. Quod enim acidum vitrioli, licet sub forma subtilisata, hoc compositum intret, demonstrat odor fragrans et sulphureus, mira paucitas restantis acidi vitriolici, ejusque longe volatilior, quam ante, constitutio; spiritum vinosum indicat inflammabi-

Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung.

litas; inde prior spiritus, more communis spiritus vini, obscurius flammat, posterior ob generati magis sulphurei commercium lucidius. — — Facta cum eo (dem Aether) experimenta certiores nos reddunt, quod potissimum vitrioli acidum adeo sit larvatum, ut cum salibus alcalibus fixis et volatilibus absque effervescentia jungatur, nisi sub prima concussione parum, idque non nisi accedente diutina mora iis affricet, propter immutationem et involutionem a particulis pinguibus. Im Verlaufe ſeiner Unterſuchung vertheidigt er die Anſicht, gewiß entſtehe der Aether zum größten Theile aus dem Weingeiſt, wenn er auch etwas Schwefelſäure als weſentlichen Beſtandtheil enthalten ſollte. Hoffmann giebt hier ſchon, in Uebereinſtimmung mit den Anſichten, die auch Stahl hatte, eine Theorie der Aetherbildung, welche ſpäter wieder vorgebracht und längere Zeit angenommen wurde; Weingeiſt beſtehe aus einem ölartigen Körper und Waſſer (vergl. Seite 283), die Schwefelſäure ziehe das Waſſer an ſich, und der ölartige Körper erſcheine als Aether im iſolirten Zuſtande. Quod si mentem nostram audire cupias, equidem cum illustr. Stahlio oleum hoc (der Aether) spiritui vini potissimum originem suam debet, dum oleum vitrioli concentratum ex spiritu vinoso aquam attrahit, unde resolutum antea in isto oleum rursus ex parte coagulatur et coit in formam olei: sed firmiter quoque persuasus sum, quod ab omni partium vitriolicarum immixtione non sit penitus immune. In einer Anmerkung dazu bemerkt er noch: Quod oleum hoc (der Aether) ex potiori sui parte potius oleum vini nuncupandum sit, ex eo, ni fallor, liquet, quia spiritus vinosus ex oleo resoluto constat, quod sub hac mixtione denuo concentratur, et in oleo vitrioli nihil inflammabilis unquam demonstrari possit, unde cum oleum hoc totum inflammabile sit, necessario id ex spiritu vinoso ortum suum duxit, quamvis acidi vitriolici non modo superficiariam adhaesionem, sed et subtilisati ejusdem subtiliorem connexionem ex viribus specificis utique lubens agnoscam.

Ich habe Hoffmann's Anſichten hier weitläufiger mitgetheilt, weil ſich in ihnen zwei Theorien über den Aether entwickelt und verſchmolzen finden, welche nach einander bei den Chemikern angenommen waren; die eine iſt, daß der Aether verſüßte Vitriolſäure ſei oder daß Schwefelſäure als weſentlicher Beſtandtheil in ſeine Miſchung eingehe; die andere, daß der Aether größtentheils aus dem Weingeiſt ſeinen Urſprung nehme, in der Art,

daß der aus einem ölartigen Körper, dem Aether, und Wasser bestehende Weingeist bei der Aetherbereitung in seine Bestandtheile zerlegt werde. Mit der ersteren ist die Erklärung im Einklang, welche Hellot in den Pariser Memoiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: La portion la plus volatile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de l'esprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée; ou, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion de l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet acide qu'il s'est approprié. Die meisten Chemiker von 1730 bis 1800 etwa waren derselben Ansicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwefelsäure gehe nicht in den Aether über, und dieser unterscheide sich von dem Alkohol nur durch geringeren Wassergehalt. Hellot's Theorie der Aetherbildung.

Macquer sprach sich zuerst, in mehreren Schriften um 1750 bis 1780, für diese letztere Ansicht aus; ich will seine Erklärung der Aetherbildung hier geben, wie er sie in der Auflage seines Dictionnaire de chymie von 1778 darlegte. Weingeist unterscheide sich dadurch von den eigentlichen Oelen, daß eine größere Menge Wasser in seiner Grundmischung enthalten sei. Um je mehr man ihm von diesem Wasser entziehe, um so mehr gehen seine Eigenschaften in die eines Oeles über. Unter dem Einfluß der Wärme entziehe die Schwefelsäure dem Weingeist Wasser; es gehe bei der Destillation anfangs nur ein wasserfreier Weingeist, später aber Zersetzungsproducte des Weingeistes über. Werde dem Weingeist ein Theil von dem zu seiner Grundmischung gehörigen Wasser entzogen, so entstehe Aether, welcher ein Mittelding zwischen Weingeist und Oel sei (als ein wahres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten, hindere seine Auflöslichkeit in Wasser); entziehe die Schwefelsäure noch mehr von dem zur Grundmischung des Weingeistes gehörigen Wasser, so entstehe ein wahres Oel, das Weinöl. Der Aether sei nichts Anderes als Weingeist, welcher durch Schwefelsäure eines Theils des Wassers seiner Mischung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden sei. Zu jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es sei nicht ganz unmöglich, daß ein Theil der Vitriolsäure in die Zusammensetzung des Aethers übergehe, doch sei dies nicht erwiesen (früher erklärte er auch die Bildung des Aethers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwefelsäure in die Zusammensetzung dieses Körpers zu berücksichtigen). In Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten scheint Macquer, gleich- Macquer's Theorie der Aetherbildung.

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

falls zuerst, Aether, und nicht Weingeist, als mit der Säure verbunden betrachtet zu haben; wo er von dem Salpeteräther handelt, sagt er, es sei wahrscheinlich, daß die Säuren bei der Erzeugung eines Aethers zu gleicher Zeit auf den wässerigen und auf den entzündlichen Bestandtheil des Weingeistes wirken, indem sie den ersteren wegnehmen und mit dem zweiten sich zum Theil verbinden (bei der Bildung der zusammengesetzten Aether), oder indem sie den Gehalt an dem zweiten größer machen (durch Wasserabscheidung), und so etwas Oelartigeres hervorbringen. — Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Schefer's, glaubte, die Bildung des Aethers beruhe auf der Abscheidung von Wasser aus dem Weingeist, aber außerdem auch noch auf der Aufnahme von Phlogiston.

Die Aufstellung dieser Ansichten über die Bildung des eigentlichen Aethers blieb damals ohne Einfluß, weil die Ueberzeugung zu allgemein herrschte, alle Aetherarten entstehen auf gleiche Weise, alle enthalten die bei ihrer Bereitung angewandte Säure als wesentlichen Bestandtheil. Die deutschen Uebersetzer der ersten (1766) und der zweiten (1778 erschienenen) Auflage von Macquer's Dictionnaire, Pörner und Leonhardi, erklärten sich übereinstimmend dagegen, daß in dem Schwefeläther keine

Wiegleb's Ansichten.

Schwefelsäure enthalten sei. Wiegleb glaubte (in seinem »Handbuch der Chemie«; 1781), Weingeist sei eine Verbindung eines eigenthümlichen ätherischen Oeles mit Wasser, und Aetherbildung beruhe allgemein auf der Vereinigung des ersteren Bestandtheils mit der angewandten Säure; später (in seinem »deutschen Apothekerbuch«; 1793) erklärte er die Aetherbildung allgemein dahin, der Weingeist werde dabei zersetzt, Wasser ausgeschieden, und der andere brennbarere und ölartigere Bestandtheil verbinde sich mit einem Theil der angewandten Säure zu einem ätherischen Oele. — Unsicher darüber, ob der gewöhnliche Aether Schwefelsäure als wesentlichen Be-

Scheele's Ansichten.

standtheil enthalte, war Scheele; an einer Stelle seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, er habe diesen Körper mit einer geistigen Lösung von Aetzkali gemischt und rectificirt, das Destillat mit Salpetersäure behandelt und mit Barytsolution versetzt, und es habe sich Schwerspath gebildet, was zu beweisen scheine, daß die Schwefelsäure in die Zusammensetzung des Aethers eingehe; an einer anderen, bei gut rectificirtem Aether sei die Beimischung von Säure so unbedeutend, daß man nicht mit Sicherheit behaupten könne,

es gebe keinen Aether, der keine Mineralsäure als Bestandtheil enthalte. Aetherbildung.
Den Aether selbst bezeichnete er auch, mit der letzteren Aeußerung in Einklang, als das feine Oel des Weingeistes. — Hermbstädt meinte in Hermbstädt's Ansichten.
seiner »Experimentalchemie« (1791), jeder Aether entstehe, indem eine Säure und Weingeist sich zersetzen; der Sauerstoff der Säure bilde mit einem Theile des Weingeistes Kohlensäure und eine organische Säure, das Radical der Säure mit einem anderen Theile des Weingeistes Aether. Gewöhnlicher Aether müßte hiernach aus Weingeist und Schwefel bestehen; wirklich hatte Hermbstädt auch in seinen »Physikalisch-chymischen Versuchen und Beobachtungen« (1786) behauptet, aus reinem Aether könne man durch Salpetersäure Schwefelsäure darstellen. Göttling glaubte 1797, die Schwefelsäure desoxydire sich bei der Behandlung mit Weingeist, und bilde eine organische Säure, Wasser und schweflige Säure, welche letztere mit den Elementen des Weingeistes sich zu Aether vereinige.

Eine große Anzahl Aethertheorien, die sämmtlich in dieser Art gehalten waren, wurde damals aufgestellt; auf sie alle hier vollständiger einzugehen, wäre nutzlos; nur einiger will ich noch erwähnen, welche zwar leugneten, daß etwas von der Schwefelsäure in die Zusammensetzung des gewöhnlichen Aethers übergehe, die aber sonst ebenso irrig waren wie die eben besprochenen. B. Pelletier betrachtete 1785 den Aether als oxydirten B. Pelletier's Ansichten.
Alkohol; die Schwefelsäure trete Sauerstoff an den Weingeist ab, und werde zu schwefliger Säure und Schwefel; der Alkohol werde durch die Sauerstoffaufnahme ölartiger und zuletzt selbst harzartig. (So glaubte auch Brugnatelli [1798], die Aetherbildung beruhe auf Oxydation des Alkohols; er meinte nämlich, jeder Aether bestehe aus oxydirtem Alkohol und aus Säure, und zwar enthalte der gewöhnliche schweflige, der Salpeteräther salpetrige, der Salzäther Salzsäure.) Fourcroy hingegen meinte in seinen Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794), wahrscheinlich bilde der Sauerstoff der Schwefelsäure mit einem Theile des Wasserstoffs des Weingeistes Wasser, und der Aether unterscheide sich vom Alkohol darin, daß der erstere weniger Wasserstoff enthalte.

Bald darauf ging Fourcroy von dieser Ansicht ab (welche indeß Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.
noch später von Dabit, 1800, vertheidigt wurde); in Gemeinschaft mit Vauquelin führte er eine Reihe von Versuchen über die Aetherbildung aus, und beide nahmen eine Theorie dieser Erscheinung an, deren Grundzüge wir in Fr. Hoffmann's und reiner in Macquer's Erklärungen

Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.

vorbereitet ſahen: daß nämlich die Aethererzeugung weſentlich darauf beruhe, daß die Schwefelſäure aus der Miſchung des Alkohols Waſſer an ſich ziehe. Fourcroy und Vauquelin fanden 1797, daß die Schwefelſäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und daß mit der Entſtehung des Aethers die von Waſſer gleichzeitig auftrete. Sie betrachteten den Aether und das Waſſer nicht, wie dieſes früher geſchehen war, als die näheren Beſtandtheile des Alkohols, ſondern ſie glaubten, beide werden erſt dadurch gebildet, daß durch die prädiſponirende Affinität der Schwefelſäure zu dem Waſſer ſich Sauerſtoff und Waſſerſtoff aus dem Alkohol zu Waſſer vereinigen, und daß der Reſt der Beſtandtheile des Alkohols, unter Abſcheidung von etwas Kohle, den Aether bilde. Daß dem Alkohol Waſſerſtoff und Sauerſtoff im Verhältniß, wie dieſe Elemente im Waſſer enthalten ſind, entzogen werden, betrachteten ſie als den eigentlichen Vorgang bei der Aetherbildung; als weſentlich ſahen ſie aber auch die Ausſcheidung von etwas Kohle an. Dieſe Zerſetzung des Alkohols findet nach Fourcroy und Vauquelin innerhalb beſtimmter Temperaturgrenzen Statt; die anderen Körper, welche bei der Aetherbereitung ſich zeigen können, werden nach ihnen erſt bei ſtärkerer Hitze gebildet. Fourcroy glaubte übrigens zu jener Zeit, alle ätheriſchen Flüſſigkeiten, welche man mittelſt der verſchiedenen Säuren aus Alkohol darſtelle, ſeien im Weſentlichen identiſch.

Fourcroy und Vauquelin's Theorie der Bildung des Schwefeläthers wurde zwar zur Zeit ihrer Aufſtellung von vielen Chemikern beſtritten, welche ſich von der Anſicht nicht losſagen konnten, daß dieſer Körper eine Säure des Schwefels enthalten müſſe, aber ſie gelangte zu allgemeinerer Anerkennung, als V. Roſe d. J. 1800 überzeugend nachwies, daß der gewöhnliche Aether weder Schwefel noch eine Säure deſſelben enthalte,

Sauſſure's Anſichten über die Aetherbildung.

was Th. von Sauſſure 1807 beſtätigte, und als man den eigentlichen Aether noch mit anderen Subſtanzen als Schwefelſäure darſtellen lernte, (vergl. Seite 305 f.). Sauſſure ſchloß damals aus ſeinen erſten Analyſen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 257 f.), durch die Einwirkung der Schwefelſäure auf den Alkohol werde aus dieſem Körper Sauerſtoff und Waſſerſtoff im Verhältniß wie im Waſſer ausgeſchieden, nebſt einer bedeutenden Menge von Kohlenſtoff (⅓ etwa von der im angewandten Alkohol enthaltenen Quantität). Aus ſeinen ſpäteren richtigeren Analyſen (1814; vergl. Seite 260) ſchloß er, Alkohol und Aether enthalten beide die Elemente von ölbildendem Gas und von Waſſer; nach ſeiner damals ge-

äußerten Meinung sollte die Erzeugung von Aether oder von ölbildendem Gas nur darauf beruhen, ob aus dem Alkohol durch Schwefelsäure weniger oder mehr Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser vereinigt und abgeschieden werden. Er hielt es für wahrscheinlich, daß der ganz absolute Alkohol auf dieselbe Quantität der Elemente des ölbildenden Gases noch einmal so viel von den Elementen des Wassers enthalte, als der Aether, aber er glaubte auch schließen zu müssen, daß der mit Chlorcalcium möglichst entwässerte Alkohol noch nicht ganz absoluter sei. Gay-Lussac corrigirte 1815 Saussure's Analysen nach dem von ihm aufgefundenen Gesetze der einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase (vergl. Seite 263), zeigte, daß der mit Chlorcalcium entwässerte Alkohol wirklich auf dieselbe Menge ölbildenden Gases noch einmal so viel Wasser enthält, als der Aether, und gab für die Entstehung des letzteren die Erklärung, es werde dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte des in ihm enthaltenen Wassers entzogen. Daß dieses das Resultat der Umwandlung von Alkohol in Aether ist, wurde seitdem anerkannt; darüber aber, wie die Umwandlung vor sich geht — ob unmittelbar durch Zerfallen von Alkohol in Aether und Wasser oder durch Bildung anderer Verbindungen, welche sich dann wieder zersetzen — wurden, namentlich nach der Entdeckung der Aetherschwefelsäure, sehr verschiedenartige Theorien aufgestellt, welche als der neueren Zeit angehörig hier nicht besprochen werden können.

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

Gay-Lussac's Erklärung derselben.

Daß die Aetherarten, welche mittelst der verschiedenen Säuren dargestellt werden können, von dem Schwefeläther und unter sich wesentlich verschieden sind, zeigte besonders Thénard 1807. Er betrachtete damals die Aetherarten, in deren Zusammensetzung etwas von der zur Darstellung angewandten Säure eingeht, als Verbindungen, welche die Elemente von Alkohol und von einer Säure in sich enthalten, in welchen aber der Alkohol und die Säure nicht als nähere Bestandtheile vorhanden seien. Boullay behauptete dagegen 1807, Säure und Alkohol seien allerdings in den zusammengesetzten Aetherarten als nähere Bestandtheile enthalten; es seien diese als neutrale Verbindungen zu betrachten, in welchen der Alkohol die Rolle der Base spiele; den Salzäther namentlich betrachtete er als aus Salzsäure und Alkohol bestehend. Die Aetherarten im Allgemeinen zerfallen nach ihm (1811) in zwei Klassen; eine Art von Aether werde durch Säuren (Schwefel-, Phosphor- oder Arsenikſäure) gebildet, ohne daß diese selbst in die Mischung der Aether eingehen, eine andere Klasse von

Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols.

Spätere Anſichten über die rationelle Conſtitution der Aetherarten und des Alkohols.

Aethern, wie der Eſſig- und der Salzäther, durch Vereinigung einer Säure mit Alkohol; zu der letzteren gehören auch wohl der Salpeteräther, welcher durch Desoxydation der Salpeterſäure mittelſt Alkohol und durch Vereinigung der desoxydirten Salpeterſäure mit einem anderen Theile Alkohol entſtehe. — Die Unrichtigkeit dieſer Anſicht wurde zuerſt für den Salzäther (das Chloräthyl) dargethan, indem Colin und Robiquet 1816 zeigten, er beſtehe nicht aus Alkohol und Salzſäure, ſondern laſſe ſich als aus gleichen Maaßen ölbildenden und ſalzſauren Gaſes zuſammengeſetzt betrachten. Hierauf nahm man, beſonders nach Thénard, die Exiſtenz von drei Klaſſen von Aethern an: Aether, in welchem nichts von der zur Bereitung angewandten Säure enthalten ſei; Aether, in welchem Kohlenwaſſerſtoff (ölbildendes Gas) mit einer Säure vereinigt ſei; und Aether, in welchem Alkohol mit einer waſſerfreien Säure verbunden ſei. Die Aether der dritten Art betrachtete Berzelius um 1825, der Anſicht vieler und namentlich der franzöſiſchen Chemiker entgegen, als beſtehend aus gewöhnlichem Aether und waſſerhaltigen Säuren. Dumas und Boullay d. J. zeigten 1828, daß in dieſen letzteren Aetherarten der Waſſergehalt, von welchem zweifelhaft geweſen war, ob er darin mit Aether zu Alkohol oder mit waſſerfreier Säure zu Säurehydrat als näherem Beſtandtheil verbunden ſei, gar nicht darin exiſtire, ſondern daß dieſe Aether der dritten Art die Elemente des gewöhnlichen Aethers und waſſerfreier Säure in ſich enthalten. Sie bewieſen dies durch Analyſen des gewöhnlichen Aethers, des Salpeter-, Eſſig-, Benzoë- und Oxaläthers. Gay-Luſſac hatte ſchon 1815 Aether und Alkohol als zwei Hydrate des ölbildenden Gaſes betrachtet, ſo daß der Alkohol auf dieſelbe Menge ölbildendes Gas noch einmal ſo viel Waſſer enthalte als der Aether; Dumas und Boullay betrachteten nun das ölbildende Gas als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher mit Sauerſtoffſäuren nur dann ſalzartige Verbindungen (Aether der Sauerſtoffſäuren) bilde, wenn Waſſer (ſo viel als nöthig wäre, das ölbildende Gas zu Aether zu machen) in die Zuſammenſetzung mit eingehe. Berzelius ſchlug 1832 für den Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes und von dem Atomgewicht, daß Ein Atom deſſelben mit Einem Atom Waſſer vereinigt die Zuſammenſetzung des Aethers, mit zwei Atomen Waſſer vereinigt die des Weingeiſtes ausdrückt, die Bezeichnung Aetherin vor; für das Wahrſcheinlichere hielt er es aber 1833, daß Alkohol und Aether nicht zwei Hydrate deſſelben Körpers, ſondern zwei Oxyde verſchiedener Kohlen-

waſſerſtoffe ſeien (der Alkohol $C^2H^6 + O$, der Aether $C^4H^{10} + O$). Liebig beſtritt 1834 dieſe Anſicht, und betrachtete den Aether als das Oxyd eines Radicals und den Alkohol als das Hydrat dieſes Oxyds; für das hier anzunehmende Radical ſchlug er die Benennung Aethyl vor; die drei Klaſſen von Aetherarten, welche man früher angenommen hatte, wurden jetzt beſtimmter als Oxyd des Aethyls, Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern, und Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerſtoffſäuren charakteriſirt.

Wir wollen hier noch einige hiſtoriſche Angaben über einige Körper beifügen, welche bei den Verſuchen, den Aether darzuſtellen, beobachtet wurden.

Weinöl.

Sehr verſchiedenartige Producte wurden lange unter dem Namen oleum vini, Weinöl, zuſammengefaßt; ſchon vor der Zeit, wo man auf die Erſcheinung eines ölartigen Körpers bei der Aetherbereitung achtete, kommt in den chemiſchen Schriften die Bezeichnung oleum vini vor. In der Alchymia des Libavius (1595) wird damit ein Oel bezeichnet, welches ſich während lange (30 bis 60 Tage lang) dauernder Digeſtion von gutem Wein oben abſcheide; in Glauber's Furnis novis philosophicis (1648; vergl. Seite 309) ein Körper, der ſich bei der Einwirkung ſtarker Salzſäure auf Weingeiſt bilde. Nachher findet man den Aether ſelbſt manchmal ſo bezeichnet, ſo z. B. in Willis' Pharmaceutice (1675; vergl. Seite 301), und in Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732; vergl. Seite 314). Die Schriften der damaligen Zeit laſſen übrigens manchmal darüber im Zweifel, ob unter oleum vini der gewöhnliche Aether oder eine der ſpäter als Weinöl bezeichneten anderen Subſtanzen verſtanden wurde; gerade in Hoffmann's Schrift iſt manchmal von dem Oel die Rede, welches gegen das Ende der Deſtillation von Weingeiſt und Schwefelſäure unter Entwicklung ſchwefliger Dämpfe übergehe, aber es wurde von dem Aether nicht genauer unterſchieden. (In dem Vorhergehenden habe ich aus dieſen Schriften dasjenige als auf Aether bezüglich mitgetheilt, was in ihnen ausdrücklich als auf einen ſehr flüchtigen Körper gehend ausgeſprochen wurde.) Dieſe Verwechſelung des Weinöls mit dem Aether war damals ſo allgemein, daß man ſpäter von einigen Subſtanzen, welche nach früheren Vorſchriften oleum vini enthalten ſollten, nicht recht wußte, ob

Weinöl. dies Aether oder Weinöl ſein ſolle, und um 1760 wurde deshalb mehrfach vorgeſchrieben, die Hoffmann'ſchen Tropfen ſo zu bereiten, daß in ätherhaltigem Weingeiſt etwas Weinöl gelöſt werde, damit jedenfalls das rechte oleum vini darin enthalten ſei. Doch hatte ſchon Hellot in ſeiner Abhandlung über den Aether, welche in den Schriften der Pariſer Akademie für 1739 veröffentlicht wurde, den Aether richtig von den bei der Bereitung dieſes Körpers ſpäter übergehenden ölartigen Flüſſigkeiten unterſchieden. Esprit acide vineux bedeutet bei ihm den ätherhaltigen Weingeiſt; welche Producte bei der Deſtillation des Weingeiſtes mit Schwefelſäure weiter noch erhalten werden, beſchreibt er mit folgenden Worten: Après cet esprit acide vineux, qu'on doit mettre à part, vient une liqueur aqueuse-acide et d'une odeur sulfureuse suffocante, qui n'est plus inflammable par elle même. Elle est accompagnée de vapeurs blanches ondulantes, qui, condensées, donnent une huile, tantôt blanche, quelquefois verte, et le plus souvent jaune, laquelle surnage d'abord la liqueur acide aqueuse, mais qui, accumulée à peu près jusqu'au tiers ou à la moitié de cette liqueur acide, se précipite au fond et ne la surnage plus. Quelques-uns ont nommé cette huile jaune ou verdâtre oleum vitrioli dulce Paracelsi. Elle doit entrer dans la composition de la liqueur anodine minérale de Mr. Frédéric Hoffmann (Weinöl konnte in dieſem Arzneimittel enthalten ſein, aber ich weiß nicht, daß es hätte darin enthalten ſein müſſen). Hellot ſagt noch, die Menge dieſes Oeles laſſe ſich vermehren, wenn man das Verhältniß der Schwefelſäure gegen den Weingeiſt größer nehme, oder auch, wenn man der Schwefelſäure und dem Weingeiſt ein Oel, Oliven- oder Mandelöl z. B., zuſetze und dann deſtillire; je nach dem angewandten Verhältniß von Vitriolöl und Weingeiſt erhalte man Oel, welches auf dem Waſſer ſchwimme oder darin untergehe. Er beſpricht auch, daß dies Oel, wenn es längere Zeit ſich unter Waſſer befinde, endlich ſich an die Oberfläche deſſelben begebe, wollte aber dieſe Erſcheinung mit der Temperaturveränderung in Zuſammenhang bringen. Endlich bemerkte er, als er ſolches Oel längere Zeit mit Waſſer und ätherhaltigem Weingeiſt zuſammen ſtehen ließ, die Bildung von einer espèce de camphre assez singulière (Weinölkampher oder Aetherin?).

Die Unterſcheidung der verſchiedenen mit Waſſer nicht miſchbaren Körper, welche bei der Deſtillation des Weingeiſtes und der Schwefelſäure entſtehen können, wurde in der nächſtfolgenden Zeit ganz vernach-

läſſigt. — Tieböl, welcher 1773 in den Schriften der Haarlemer So- Weinöl.
cietät eine lange Abhandlung über den Aether publicirte, unterſchied darin den Aether von dem Weinöl; was er als letzteres bezeichnet, ſoll dem Waſſer einen ſchwach ſäuerlichen Geſchmack mittheilen, Queckſilber aus ſeiner ſalpeterſauren Auflöſung zu mineraliſchem Turpith niederſchlagen, und mit Weinſteinſalz vermiſcht aufbrauſen und zuletzt vitrioliſirten Weinſtein (ſchwefelſaures Kali) bilden; es ſoll bei längerer Aufbewahrung ſich in eine kampherähnliche Maſſe verwandeln, aber auch höchſt flüchtig ſein. Auch Bergman wollte in ſeinen Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's Weinöl und Aether unterſchieden wiſſen. Macquer, in ſeinem Dictionnaire de chymie, behauptete 1778, die Schwefelſäure entziehe im Anfang ihrer Einwirkung auf Weingeiſt dieſem ſo viel Waſſer, daß er einem Oel ähnlich werde (vergl. Seite 315), ſpäter aber ſo viel, daß ein wirkliches Oel, das ſüße Vitriolöl (Weinöl) entſtehe. Die Mehrzahl der Chemiker nahm aber damals an, das Weinöl ſei nur ein mit vieler Schwefelſäure verunreinigter Aether, und man berief ſich zur Unterſtützung dieſer Anſicht namentlich auf eine Angabe Wiegleb's, Weinöl werde durch Rectification über Alkali zu wahrem Aether.

Beſtimmt wurde das Weinöl von dem Aether durch Fourcroy und Vauquelin bei ihren Arbeiten über die Entſtehung des Aethers (1797) unterſchieden. Sie glaubten, bei der Temperatur, wo ſich Weinöl bilde, vereinige ſich der Aether mit Kohlenſtoff; er werde dadurch ſchwerer, weniger flüchtig und zu Weinöl. Letzteres verhalte ſich zum Aether, wie dieſer zum Weingeiſt. Dieſe Anſicht blieb angenommen, bis Hennel *) 1826 angab, daß das Weinöl Schwefelſäure enthalte und als aus dieſer Säure und einem Kohlenwaſſerſtoff beſtehend anzuſehen ſei; der Kohlenwaſſerſtoff könne durch Waſſer oder Alkalien abgeſchieden werden (wobei ſich Aetherſchwefelſäure mit dieſen Körpern vereinige), und habe dieſelbe Zuſammenſetzung wie das ölbildende Gas; nahe dieſelbe Zuſammenſetzung wie für dieſen flüſſigen Kohlenwaſſerſtoff fand er für die aus demſelben ſich abſondernden Kryſtalle, deren (vielleicht ſchon von Hellot, wie oben angegeben, wahrgenommene) Bildung durch ihn

*) Hennel lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre ſeines Lebens die chemiſchen Arbeiten in der Apothecaries-Hall leitete. Er ſtarb 1842, zerſchmettert durch die Exploſion einer großen Quantität Knallqueckſilbers, welche er zum Kriegsbedarf für die oſtindiſche Compagnie bereitet hatte.

Weinöl. bekannt wurde. Dumas und Boullay d. J. analysirten hingegen 1827 Weinöl, und fanden es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, aber in einem anderen Verhältniß, als nach welchem diese Elemente im ölbildenden Gas verbunden sind. Serullas zeigte 1828, daß es zwei verschiedene Arten von Weinöl gebe; ein schwefelsäurehaltiges (dessen Darstellung durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalke er auch entdeckte) und ein schwefelsäurefreies, welches aus dem ersteren durch die Einwirkung von Wasser oder von Alkalien entstehe und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases habe; er fand dieselbe Zusammensetzung für die Krystalle, welche sich aus dem letzteren Weinöl bei längerem Stehen absondern; für das schwefelsäurehaltige Weinöl ermittelte er, daß seine Zusammensetzung die von zwei Atomen Schwefelsäure, von Einem Atom Aether und von Einem Atom des besprochenen Kohlenwasserstoffs mit dem Atomgewicht C^4H^8 (oder die der Aetherschwefelsäure und dieses Kohlenwasserstoffs) in sich schließe. — Was früher allgemein als Weinöl bezeichnet und selbst als identisch mit dem Aether betrachtet worden war, unterschieden also die neueren Untersuchungen in nicht weniger als fünf besondere Körper: Aetherschwefelsaures Aetherol, Aetherol, Aetherin und zwei Kohlenwasserstoffe (insofern nach Liebig's Vermuthungen das bei der Rectification von rohem Aether mit Kalkmilch zurückbleibende Weinöl ein Gemische von zwei Kohlenwasserstoffen ist, welche nicht die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben).

Aetherschwefelsäure. Dabit in Nantes behauptete 1800, der Alkohol werde zu Aether, indem ein Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure einen Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Wasser oxydire (vergl. Seite 317 und weiter unten die Geschichte des Aldehyds); Fourcroy's und Vauquelin's Behauptung, die Schwefelsäure werde bei der Aetherbildung nicht zersetzt, weil sonst schweflige Säure auftreten müsse, sei ungegründet; es bilde sich eine Oxydationsstufe des Schwefels, welche zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure in der Mitte stehe. Fourcroy und Vauquelin erwiderten hierauf, für die Bildung einer solchen Oxydationsstufe des Schwefels gebe Dabit keine Beweise. Diese Beweise suchte der Letztere 1802 beizubringen; er sättigte den verdünnten Rückstand von einer Aetherbereitung mit Kalk oder Baryt, und stellte krystallisirbare Salze dar, in welchen er einen Gehalt an Schwefel nachwies; Salpetersäure verwandelte, unter Entwicklung von Salpetergas, die Salze in schwefelsaure. Dabit glaubte so bewie-

ſen zu haben, daß eine niedrigere Oxydationsſtufe des Schwefels als die Schwefelſäure exiſtire, welche nicht ſchweflige Säure ſei; er glaubte an die Exiſtenz einer Säure, die ſpäter als Unterſchwefelſäure wirklich dargeſtellt wurde; dieſe Säure glaubte er in den beſchriebenen Salzen zu haben; er wußte zwar, daß ſie organiſche Materie enthalten, hielt dieſe aber nicht für einen weſentlichen Beſtandtheil derſelben. Aetherſchwefelſäure.

Dieſe Verſuche und die Behauptungen, welche Dabit darauf bezüglich der Erklärung der Aetherbildung ſtützte, widerſprachen der damals herrſchenden Aethertheorie von Fourcroy und Vauquelin. Sie wurden ignorirt, und blieben unbeachtet; erſt 1819 kam dieſer Gegenſtand wieder zur Sprache. Sertürner veröffentlichte damals, daß (wie er ſchon 1806 gefunden habe) die Schwefelſäure ſich mit Alkohol zu einer Säure verbinden könne, worin der Gehalt an Schwefelſäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar ſei; dem Alkohol ähnlich verhalten ſich andere Stoffe, wie Zucker, Gummi u. ſ. w., welche eben ſolche Säuren bilden können, und auch andere Säuren können ſolche Verbindungen eingehen. Die aus Alkohol ſich bildenden zuſammengeſetzten Säuren der Art nannte er Weinſäuren, die daraus mit Schwefelſäure entſtehende Schwefelweinſäure. Er beſchrieb das Kalkſalz und gab an, die Säure ſelbſt laſſe ſich aus dem Kalk- oder Barytſalz durch Schwefelſäure darſtellen. Uebrigens unterſchied Sertürner drei verſchiedene Schwefelweinſäuren, von denen die erſte bei der Miſchung von Alkohol und Schwefelſäure entſtehen, die zweite in dem Rückſtande von der Aetherbereitung ſich finden, und die dritte aus dieſem Rückſtande bei längerer Einwirkung der Luft ſich bilden ſollte; daß nur Eine ſolche Säure exiſtire, zeigte A. Vogel in München 1819, welcher dieſe Säure und die Salze derſelben genauer unterſuchte, und die erſtere als eine Verbindung von Unterſchwefelſäure mit einem ſchweren ätheriſchen Oele betrachtete. Vogel machte auch darauf aufmerkſam, daß die Säure, welche Dabit für eine intermediäre Subſtanz zwiſchen der Schwefelſäure und der ſchwefligen Säure gehalten hatte, Schwefelweinſäure geweſen ſei; Sertürner verſicherte darauf 1820, er kenne die Abhandlungen von Dabit nicht. Der Vorwurf, welchen franzöſiſche Chemiker Sertürner'n machten, Dabit's Abhandlungen gekannt zu haben, ohne dies anzuzeigen (— ſo äußerte Gay-Luſſac 1820, die Verſuche Dabit's haben zuerſt wieder die Aufmerkſamkeit Sertürner's auf ſich gezogen, welcher übrigens von ihnen ſpreche, als habe er ſie niemals gekannt —), erſcheint ungegründet;

Aetherſchwefelſäure. abgeſehen von Sertürner's Verſicherung, bot Eimbeck, wo dieſer Chemiker damals lebte, ſchwerlich die Hülfsmittel, etwas aus der franzöſiſchen Literatur kennen zu lernen, was ſelbſt für die franzöſiſchen Chemiker bis zu Sertürner's Arbeiten ſo gut als gar nicht exiſtirte, was ſo unbekannt für ſie war, daß ſelbſt Gay-Luſſac in ſeiner Arbeit über die Unterſchwefelſäure (1819) nicht anführte, Dabit habe ſchon die Exiſtenz einer ſolchen Verbindung behauptet. — Hinſichtlich der Conſtitution der Schwefelweinſäure trat Gay-Luſſac 1820 der Anſicht Vogel's bei; auch Heeren nahm 1826 an, dieſe Säure enthalte Unterſchwefelſäure, ebenſo Dumas und Boullay d. J. 1827, welche ſie als eine Verbindung von Unterſchwefelſäure mit Weinöl betrachteten. Hennel hielt ſie 1826 für eine Verbindung der Schwefelſäure mit einem Kohlenwaſſerſtoff von der Zuſammenſetzung des ölbildenden Gaſes; Serullas zeigte 1828, daß ſie ſich als ſaurer ſchwefelſaurer Aether und ihre Salze als Verbindungen von gleichen Atomen ſchwefelſauren Salzes und des hypothetiſchen Schwefelſäureäthers betrachten laſſen.

Aldehyd. Schon vor längerer Zeit wurden Verſuche darüber angeſtellt, von welchem Einfluß der Zuſatz von Braunſtein bei der Aetherbereitung ſein möge. Scheele ſagt in ſeiner Arbeit über den Braunſtein (1774), wenn man dieſen Körper mit Salz- oder Vitriolſäure und höchſtrectificirtem Weingeiſt in einer verſchloſſenen Flaſche digerire und dann bei gelinder Wärme deſtillire, ſo gehe der Weingeiſt über, rieche indeß merkwürdiger Weiſe nach Salpeteräther; in ſeiner Abhandlung über den Aether (1782) berichtet er aber, wenn man Schwefelſäure, Braunſtein und Weingeiſt deſtillire, ſo gehe zuerſt ein vortrefflich riechender Aether, gegen das Ende der Operation aber Eſſigſäure über. Laubet zu Bordeaux gab gleichfalls 1800 an, man erhalte bei dieſem Verfahren Aether; ebenſo Dabit in Nantes zu derſelben Zeit. Derſelbe erwähnt indeß des durchdringenderen Geruchs, welchen der mit Zuſatz von Braunſtein bereitete Aether habe; als er die ſo erhaltene ätheriſche Flüſſigkeit nochmals mit Schwefelſäure und Braunſtein deſtillirte, ging Eſſigſäure über. Dabit folgerte aus ſeinen Verſuchen, der Alkohol werde zu Aether nicht dadurch, daß ihm die Elemente des Waſſers entzogen werden (was Fourcroy und Vauquelin kurz vorher behauptet hatten), ſondern dadurch, daß ein Theil ſeines Waſſerſtoffs austrete und zu Waſſer oxydirt werde. Er gab ſogar den Rath, wenn man Aether bereiten wolle, ſolle man Braunſtein der Aethermiſchung zuſetzen. Fourcroy und Vauque-

lin unterſuchten noch 1800, was ſich bei der Einwirkung von Schwefelſäure und Braunſtein auf Weingeiſt bilde; ſie fanden, daß eine ätheriſche Flüſſigkeit entſtehe, welche aber von dem gewöhnlichen Aether beſtimmt verſchieden ſei; ſie miſche ſich in jedem Verhältniß mit Waſſer, habe einen anderen Geruch, welcher dem des Salpeteräthers ſich nähere, ein größeres ſpecifiſches Gewicht und einen höheren Siedepunkt. »Dieſe Flüſſigkeit,« ſagten ſie, »gleicht dem gemeinen Schwefeläther in der That in Nichts; es iſt eine ganz neue Materie, welche Dabit entdeckt, aber nicht ſorgfältig genug unterſucht hat, weil er ſie ſonſt nicht mit dem Schwefeläther verwechſelt haben würde.« Ueberraſchend ſind die Anſichten, welche Fourcroy und Vauquelin über die Conſtitution dieſer Flüſſigkeit und den Unterſchied derſelben von dem Alkohol aufſtellten: »Bei dieſer Operation (der Bereitung des von Dabit entdeckten Körpers) verliert der Alkohol keine Kohle, ſondern nur einen Theil Waſſerſtoff, welcher ſich mit dem Sauerſtoff des Braunſteins verbindet. — Hieraus ergiebt ſich, daß die Flüſſigkeit, welche man auf dieſe Weiſe erhält, mehr Kohlenſtoff und Sauerſtoff und weniger Waſſerſtoff enthält.« Lange Zeit, 35 Jahre, ſpäter wurde das wichtigſte Product, welches ſich bei der Einwirkung von Schwefelſäure und Braunſtein auf Alkohol bildet (mit deſſen Eigenſchaften die Angaben Fourcroy's und Vauquelin's aber zum Theil gar nicht übereinſtimmen), als alcohol dehydrogenatus oder Aldehyd bezeichnet. Aldehyd.

Die Unterſuchungen über dieſen Körper wurden in der nächſten Zeit nach Fourcroy und Vauquelin nicht weiter fortgeſetzt. Döbereiner gab 1821 an, bei der Deſtillation von Alkohol mit (ſchwefelſäurehaltiger) Chromſäure oder Manganſäure oder mit einer Miſchung aus Vitriolöl und Braunſtein bilde ſich Kohlenſäure, Eſſigſäure und eine ölartige, dem ſchweren Salzäther analoge, Flüſſigkeit, die er als beſtehend aus gleichen Volumen ölbildendes Gas und Sauerſtoff betrachtete und Sauerſtoffäther nannte. Gay-Luſſac berichtete in demſelben Jahre, man erhalte bei der Deſtillation von Chromſäure oder von Schwefelſäure und Braunſtein mit Weingeiſt eine Flüſſigkeit von eigenthümlichem ſtechenden Geruch, welche eine Miſchung von Alkohol, Aether und Weinöl ſei. 1822 unterſchied Döbereiner, bei Gelegenheit der Beſchreibung eines Apparates zur Darſtellung des Sauerſtoffäthers, einen ſchweren und einen leichten Sauerſtoffäther, welcher letztere ſich bei der Deſtillation des erſteren entwickle und in Geruch und Geſchmack einer Miſchung von Eſſig- und Salpeteräther ähnlich ſei. 1823 gab er zur Be-

Aldehyd. ſtätigung der Eigenthümlichkeit des Sauerſtoffäthers an, er ſei von Schwefeläther in Geruch und Geſchmack und darin verſchieden, daß er mit einer weingeiſtigen Kalilöſung ein Harz bilde; zu gleicher Zeit zeigte er an, eine dem Sauerſtoffäther analoge Flüſſigkeit bilde ſich auch bei der Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkohol.

Gegen die Eigenthümlichkeit des aus Weingeiſt mit Schwefelſäure und Braunſtein gebildeten ſogenannten Sauerſtoffäthers erklärten ſich indeſſen mehrere Chemiker. Dumas und Boullay d. J. ſprachen 1827 aus, unter dieſen Umſtänden oder bei Einwirkung von Chromſäure deſtillire eine Miſchung von Aether und Weinöl über; L. Gmelin hielt es 1829 für wahrſcheinlich, daß bei der Deſtillation von Weingeiſt mit Braunſtein und Vitriolöl ſich vorzüglich Schwefeläther, Eſſigäther, Eſſigſäure und eine in der Hitze durch Kali verharzbare Materie bilden. Liebig gab 1831 an, daß der Körper, welchen man als Sauerſtoffäther bezeichnet habe, Aether, oder ſchwefelſäurehaltiges Weinöl, oder ein Gemenge von beiden ſei; unter den Umſtänden, wobei ſich Sauerſtoffäther bilden ſolle, entſtehe aber eine flüchtige, unangenehm riechende, nicht als Sauerſtoffäther zu bezeichnende Subſtanz, welche die Urſache der Bildung eines braunen Harzes bei Einwirkung von Kali ſei.

Döbereiner berichtete nun, 1832, der wahre Sauerſtoffäther werde durch Einwirkung von Platinſchwarz auf Alkohol gebildet; die eigenthümliche Flüſſigkeit, welche man da erhalte, ſei auch in dem unrectificirten Salpeteräther enthalten, und ſie ſei der Aether, welcher aus Alkohol mit Chromſäure oder Schwefelſäure und Braunſtein entſtehe. Liebig analyſirte in demſelben Jahre die auf erſtere Art dargeſtellte Subſtanz, und nannte ſie Acetal, da ihre Zuſammenſetzung die von 1 Atom waſſerfreier Eſſigſäure und 3 Atomen Aether in ſich ſchließt. Er zeigte, daß bei der Deſtillation von Alkohol mit Schwefelſäure und Braunſtein kein Acetal gebildet wird, ſondern daß in dem Deſtillat eine flüchtige Materie enthalten iſt, welche das ſalpeterſaure Silberoxyd reducirt. Die Entdeckung und Iſolirung dieſer Subſtanz (des Aldehyds) gelang Liebig 1835; Döbereiner hatte ſchon 1832 gefunden, ſein Sauerſtoffäther bilde mit Ammoniak eine kryſtalliſirbare Verbindung; Liebig erkannte dieſe als eine Verbindung von jener ſehr flüchtigen Subſtanz mit Ammoniak, lehrte die erſtere daraus abſcheiden und benannte ſie, weil ſie auf dieſelbe Kohlenſtoff- und Sauerſtoffmenge, wie der Alkohol, weniger Waſſerſtoff enthält, als Aldehyd (vergl. die vorige Seite).

Hinſichtlich der Subſtanzen, welche man in neuerer Zeit als dem Alkohol analog erkannte, mögen hier nur einige Angaben über den Holzgeiſt Platz finden. Holzgeiſt.

Schon Boyle bemerkte, daß die bei der Deſtillation des Holzes übergehende ſaure Flüſſigkeit ein Gemiſch aus mehreren Körpern iſt. Sein (1661 zuerſt erſchienener) Chemista scepticus enthält die Beweisführung, daß die trockne Deſtillation keineswegs die Körper in ihre Elemente zerlege; zur Unterſtützung dieſer Behauptung führt Boyle an, die bei der trocknen Deſtillation des Holzes entſtehende Flüſſigkeit, welche man als das flüchtige, geiſtige oder mercurialiſche Element des Holzes bezeichnet hatte, ſei keineswegs ein einfacher Körper, ſondern ſie beſtehe aus einer ſauren Flüſſigkeit und einer indifferenten, welche ſich durch Deſtillation über kohlenſauren Kalk trennen laſſen. Distillata per se quantitate aliqua buxi, et subacido spiritu lente rectificato, ut eo melius tum ab oleo, tum a phlegmate dispesceretur, convenientem coralliorum pulverisatorum copiam in liquorem hunc rectificatum conjeci, exspectans, ut acida liquoris pars corallia corroderet, iisque sociata tam arcte haereret, ut pars altera liquoris, naturae non acidae, nec apta ad coralliis adhaerendum, sola ascendere permitteretur. Neque me decepit exspectatio. Leniter quippe abstracto a coralliis liquore, spiritus, gravi odore et sapore admodum penetranti instructus, absque omni tamen aciditate, transcendebat, inque diversis qualitatibus non modo ab aceti sed a quodam ejusdem ligni spiritu, quem, acido suo ingrediendi non orbatum, de industria asservaveram, manifeste discrepabat. Das rohe Deſtillat ſei nämlich offenbar ſauer, das über kohlenſauren Kalk rectificirte aber gegen Baſen und gegen Pflanzenfarben neutral. — Späteren engliſchen Auflagen des angeführten Werkes ſind noch divers Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles angehängt, und darin wird auch der Entzündlichkeit des Holzgeiſtes erwähnt, der hier, im Gegenſatz zu dem ſauren Eſſig, auch als adiaphorous spirit (ἀδιάφορος, indifferent) bezeichnet wird.

Alle Nachfolger Boyle's berückſichtigten während langer Zeit dieſen indifferenten Spiritus in dem Holzeſſig gar nicht. Erſt 1819 achtete man wieder darauf, daß in dem rohen Holzeſſig auch eine geiſtige Flüſſigkeit enthalten iſt; Colin glaubte damals, es ſei Brenzeſſiggeiſt darin enthalten. Döbereiner gab 1821 an, bei der Unterſuchung von Holzeſſig Weingeiſt darin

Holzgeiſt. gefunden zu haben. Taylor zeigte 1822, daß der geiſtige Körper, welcher in den Producten der trocknen Deſtillation des Holzes enthalten iſt, dem Weingeiſt zwar ähnlich, aber doch davon verſchieden iſt, und daß er namentlich nicht mit Schwefelſäure Aether bildet; er nannte ihn Aether pyrolignicus. Macaire und Marcet d. J. zeigten 1824, daß dieſer Körper (der von ihnen als spiritus pyroxylicus bezeichnet wurde) von dem Brenzeſſiggeiſt verſchieden ſei; die Eigenthümlichkeit deſſelben beſtätigten die Unterſuchungen von L. Gmelin (1829) und Liebig (1832). Reichenbach erklärte 1833 den Holzgeiſt für eine Miſchung von Meſit (welchen er für identiſch mit Brenzeſſiggeiſt hielt) und Weingeiſt. Dumas und Peligot publicirten 1834 ihre Forſchungen über den Holzgeiſt, welche die Analogie zwiſchen dem von ihnen unterſuchten Körper mit dem Weingeiſt — eine der wichtigſten Analogien, mit deren Kenntniß die organiſche Chemie je bereichert worden iſt — in das klarſte Licht ſetzten. Ihre Reſultate hinſichtlich der Zuſammenſetzung des Holzgeiſtes ſtimmten indeß mit denen von Liebig nicht überein, und Berzelius vermuthete 1839, der Holzgeiſt könne verſchiedene Flüſſigkeiten enthalten, was ſpätere Unterſuchungen auch beſtätigten. — Daß die verſchiedenen Theorien über die Conſtitution des Weingeiſtes, welche zu jener Zeit discutirt wurden, auch auf den im Holzgeiſt befindlichen, dem Weingeiſt analogen, Körper angewandt, und welche rationelle Benennungen in Folge deß dem letzteren beigelegt wurden, iſt bekannt.

Organiſche Säuren.

Die erſte bekannte organiſche Säure war der Eſſig, und lange Zeit wurde jede Säure in organiſchen Subſtanzen als Eſſig bezeichnet. So ſagt ſchon Plinius, wo er von dem Feigen-Milchſaft ſpricht: Fici succus lacteus aceti naturam habet, itaque coaguli modo lac contrahit. Ob Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii Flüſſigkeiten, welche andere organiſche Säuren (Weinſteinſäure, Aepfelſäure und Gerbſäure oder Gallusſäure) enthalten, von dem Eſſig unterſchieden hat, vermag ich nicht zu beſtimmen; er ſagt, wo er de solutionibus handelt: Solutio rei siccae in aqua est reductio, quoniam omnis solutionis perfectio adducitur cum aquis subtilibus et maxime acutis et acribus, faecem nullam habentibus, sicut est acetum distillatum, et uva acerba, et pyra multae acritudinis, et mala granata similiter (dieſe etwa nur durch ein Filter? vergl. Theil II, Seite 26) distillata, et his similia. — Auf einen Gehalt an Eſſig deuten die Namen hin, welche man den kleeſäurehaltigen Pflanzen beilegte (acetosa, acetosella); mit ſcharfem Eſſig verglich man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ameiſenſäure, und als man dieſe zuerſt künſtlich darſtellte (1774), hielt man ſie gleichfalls für Eſſigſäure. Erſt in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden mehrere organiſche Säuren als eigenthümliche erkannt, obwohl ſchon früher einzelne Säuren in ihrer Verbindung mit Alkali, aber nur ihrem Vorkommen nach, als weſentliche Salze der Pflanzen (zuerſt hauptſächlich durch Angelus Sala) unterſchieden worden waren. Doch blieb immer noch die Anſicht herrſchend, es gebe Eine organiſche Säure, welche einfacher ſei als die anderen, und die letzteren ſeien nur als Modificationen der erſteren anzuſehen. Als dieſe einfachſte vegetabiliſche Säure wurde von den letzten Phlogiſtikern die Eſſigſäure be-

Einleitung. trachtet, besonders nach den von Hermbstädt und Westrumb angegebenen Beobachtungen, daß sich die anderen Säuren durch Gährung, oder durch trockne Destillation, oder durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure oder Chlor, oder durch Erhitzen mit Braunstein für sich oder mit Vitriolsäure, in wahren Essig verwandeln lassen sollten. Diese Ansicht, daß die Essigsäure die einfachere vegetabilische Säure sei, und einen großen Theil der Mischung vieler anderen organischen Säuren ausmache, trug sich auch in die antiphlogistische Chemie über, unter deren Vertretern sie mehrere Anhänger fand; diese Ansicht schien um so gegründeter zu sein, da erwiesen wurde, daß mehrere Säuren, namentlich durch trockne Destillation erhaltene, welche als eigenthümliche betrachtet worden waren, nur verunreinigte Essigsäure sind. An das Bestehen dieser Ansicht knüpfen sich noch in dem Anfange dieses Jahrhunderts die vielfachen Behauptungen, daß gewisse Säuren nur modificirte Essigsäure seien, wie sie z. B. durch Fourcroy und Vauquelin für die Ameisensäure, die Milchsäure, die Brenzweinsäure, durch Bouillon-Lagrange für die Gallussäure und Aepfelsäure ausgesprochen wurden.

Essigsäure. Den Alten war bereits der Essig bekannt; in den Schriften des alten Testaments wird desselben erwähnt. Angeführt wurde schon im III. Theile, Seite 8, daß bei den Alten sich der Begriff und die Benennung von Säure im Allgemeinen von dem Essig ableiteten, und daß den Israeliten bereits bekannt war, wie der Essig mit gewissen Substanzen Effervescenz hervorbringen kann. Daß den Alten die Eigenschaft des Essigs, Milch zum Gerinnen zu bringen, bekannt war, wurde in dem zunächst Vorhergehenden erwähnt. Dioskorides und Plinius theilen Vieles über die arzneilichen Wirkungen des Essigs mit, Ersterer Nichts, Letzterer wenig über seine chemischen Eigenschaften (nur, daß der Essig viele Kraft habe, zu zertheilen, und mit [kalkiger] Erde aufbrause: Aceto summa vis est in refrigerando, non tamen minor in discutiendo; ita fit ut infusum terrae spumet). Am zuerst angeführten Orte wurde auch schon von den übertriebenen Meinungen gesprochen, welche die Alten über die auflösende Kraft des Essigs auf Felsen hatten.

Der Essig der Alten war roher Weinessig; ihn im reineren Zustande

als deſtillirten Eſſig zu erhalten, gelang erſt den Alchemiſten. Geber, im 8. Jahrhundert, lehrt die Reinigung des Eſſigs auf dieſe Art in ſeiner Schrift de investigatione magisterii. Er ſagt: Aceti acerrimi, cujuscunque genera, subtiliantur et depurantur, et illorum virtus sive effectus per distillationem melioratur; nach ihm können durch die Deſtillation die überſchüſſige Feuchtigkeit und die erdigen Verunreinigungen abgeſchieden werden. Auch Alzaharavius oder Albucaſes, um 1100, ſchrieb dieſe Reinigung des Eſſigs vor; ſeine Schrift Servitor enthält eine Vorſchrift albificandi acetum, wie ſich die lateiniſche Ueberſetzung ausdrückt; es wird der Rath gegeben, bei ſchwachem Feuer zu deſtilliren, weil ſonſt das Deſtillat nicht weiß ausfalle. Baſilius Valentinus, im 15. Jahrhundert, wußte, daß bei der Deſtillation des Eſſigs im Anfang ſchwächere, ſpäter ſtärkere Säure übergeht, und er ſtellte das Verhalten des Eſſigs in dieſer Beziehung dem des Weingeiſtes gegenüber; in ſeinem Tractat »vom großen Stein der uralten Weiſen« ſagt er: »In ſeiner« (des Weingeiſtes) »Diſtillation gehet der Geiſt am erſten, und die Phlegma zuletzt; ſobald er aber durch langwierige Wärme zu Eſſig gemacht wird, iſt ſein Geiſt nicht mehr ſo flüchtig wie zuvor, denn in Diſtillirung des Eſſigs gehet das Waſſer oder aquosität am erſten, und der spiritus am letzten«. Wahrſcheinlich kannte auch Baſilius ſchon die ſtärkere, aber unreine Säure, welche durch Deſtillation von Grünſpan erhalten wird, und die er als oleum vitrioli bezeichnet, wie auch der kryſtalliſirte Grünſpan bei ihm ein Vitriol genannt wird; er ſagt in ſeinem Tractat »von den natürlichen und übernatürlichen Dingen«: »Nimm das rechte oleum vitrioli, ſo aus dem Vitriol des Grünſpans gemacht«. (Umgekehrt heißt auch bei den Alchemiſten das Vitriolöl manchmal der philoſophiſche Eſſig.) Auf dieſe Gewinnung von ſtarkem Eſſig machte ſpäter wieder Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) aufmerkſam, welcher das ſo erhaltene Präparat für van Helmont's Alkaheſt (vergl. Theil II, Seite 241 ff.) hielt. Es wurde als spiritus Veneris (esprit de Vénus in N. Lemery's Cours de chymie, 1675), Kupferſpiritus, acetum radicatum oder radicale (acetum radicatum kommt ſchon in Libavius' Alchymia, 1595, vor, bedeutet aber hier, und noch bei ſpäteren Schriftſtellern, den Körper, welcher aus dem Rückſtande von der Deſtillation des rohen Eſſigs durch ſtarke Hitze auszutreiben ſei), Radicaleſſig bezeichnet. Beſſere Methoden, ſtarken Eſſig darzuſtellen, lehrte Stahl, und zwar in ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis

Eſſigſäure. Methoden, ſie reiner darzuſtellen.

Eſſigſäure. Methoden, ſie reiner darzuſtellen.

(1697), ſchwachen Eſſig gefrieren zu laſſen und die flüſſig bleibende ſtärkere Säure von dem Eis zu trennen, und in ſeinem Specimen Becherianum (1702), Alkali mit Eſſig zu neutraliſiren, abzudampfen, und mit Schwefelſäure zu deſtilliren (acetum, si sale alcali saturetur, aquositatis bona pars potior leniter exhalare permittatur, tandem spiritus aut oleum vitrioli instilletur, regeneratur acetum, fortificatum seu concentratum); die letztere Vorſchrift gab er auch in ſeiner »ausführlichen Betrachtung von den Salzen« (1723), und er fügte hier hinzu, man könne ſo auch aus dem Bleizucker durch Vitriolöl die Eſſigſäure ſcheiden. Er erwähnte hier auch der Entzündbarkeit des durch ſtarke Hitze aus den Grünſpankryſtallen ausgetriebenen Eſſigs. (Früher war immer behauptet worden, der Eſſig unterſcheide ſich von dem Weingeiſt durch ſeine Unentzündlichkeit; nur Vigani hatte in ſeiner Medulla Chemiae [1658] angegeben, die bei der Deſtillation von Eſſig zuerſt übergehende Flüſſigkeit ſei brennbar, in Beziehung auf welche Angabe Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae, 1732, zeigte, daß dieſe Erſcheinung nur bei ganz friſchem, nicht ausgegohrenem Eſſig ſtatthabe, ſofern dieſer noch etwas Weingeiſt enthalte.) Auf daſſelbe machte der Graf von Lauraguais 1759 aufmerkſam, und fand außerdem, daß der recht concentrirte Kupferſpiritus kryſtalliſiren könne, was der Marquis von Courtenvaux 1768 beſtätigte. Durande, welcher an der Bearbeitung des von Morveau 1777 herausgegebenen Lehrbuchs der Chemie (vergl. Theil I, Seite 323 ff.) Theil hatte, wollte darin den feſten Eſſig als vinaigre glacial bezeichnet haben; davon ſtammt die jetzt noch immer gebräuchliche Benennung Eiseſſig. Weſtendorf ſchlug in ſeiner Dissertatio de optima acetum concentratum — — conficiendi ratione (1772) vor, die Eſſigſäure an Natron, ſtatt des von Stahl angewandten Kali's, zu binden und mit Schwefelſäure auszutreiben; der ſo dargeſtellte ſtarke Eſſig wurde oft als Weſtendorf'ſcher bezeichnet. Lowitz entdeckte endlich 1789, daß wäſſerige, aber reine, Eſſigſäure, wiederholt über Kohlenpulver abgezogen, ſo ſtark wird, daß ſie in der Kälte kryſtalliſirt (er nannte ſie dann eisartige Eſſigſäure), und theilte ſein Verfahren 1790 umſtändlicher mit; er bemerkte noch, daß auch die reinſte Eſſigſäure entzündlich ſei.

Entſtehung bei der trocknen Deſtillation organiſcher Subſtanzen.

Ich weiß nicht anzugeben, wann man zuerſt auf die bei der trocknen Deſtillation von vegetabiliſchen Subſtanzen ſich bildende Säure geachtet hat. Glauber ſpricht davon in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), aber in einer Weiſe, die glauben machen muß, der Holzeſſig ſei ſchon

früher bekannt geweſen. In der angeführten Schrift lehrt Glauber, »wie man ſauren Spiritum oder Acetum von allen vegetabiliſchen Dingen machen ſoll«. In einen Apparat, der zugleich Ofen und Deſtillirblaſe iſt, ſoll man glühende Kohlen werfen, und darauf Holz; »indem das Holtz verbrennet, ſo gehet ſein spiritus acidus davon, wird in den Recipienten condensirt, und in dem untergeſetzten Geſchirre aufgefangen; welcher an Geſchmack nicht viel anders iſt, als ein gemeiner Eſſig, darumb er auch Acetum Lignorum gennand wird«. Namentlich zu chemiſchen Arbeiten ſei er, nach der Rectification, eben ſo gut, als ein Acetum Vini. — Boyle ſagt in ſeinem Chemista scepticus (1661), Holz gebe bei der trocknen Deſtillation oleum, spiritum, acetum, aquam et carbones. Boerhave ſagt in ſeinen Elementis Chemiae (1732), acida acetosa entſtehen durch Einwirkung der Hitze auf vegetabiliſche Subſtanzen. — Dieſe Ausſagen, daß die ſo erhaltene Säure identiſch mit dem Eſſig ſei, können auf richtiger Erkenntniß beruhen; ſie können aber auch darin ihren Grund haben, daß man früher jede organiſche Säure mit dem Eſſig verwechſelte (vergl. Seite 331). Später wenigſtens, als man die verſchiedenen organiſchen Säuren genauer unterſuchte, unterſchied man auch die Holzſäure von der Eſſigſäure, namentlich nach den Verſuchen, welche Göttling 1779 mit der erſteren angeſtellt hatte; in Lavoiſier's Traité élémentaire de chimie (1789), in Fourcroy's Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794) und den anderen Lehrbüchern der damaligen Zeit wurde das acide pyro-ligneux als eine eigenthümliche Säure betrachtet. Fourcroy und Vauquelin zeigten 1800, daß ſowohl die Holzſäure, als auch die brenzliche Schleimſäure oder brandige Zuckerſäure (wie das ſaure Deſtillations-Product von Zucker, Gummi, Honig, Stärkemehl u. ſ. w. benannt und als eigenthümliche Säure unterſchieden worden war) nur mit brenzlichem Oel verunreinigte Eſſigſäure ſei. — Daß die bei der trocknen Deſtillation thieriſcher Subſtanzen entſtehende Säure (welche Berthollet 1798 für eine eigenthümliche gehalten, und acide zoonique genannt hatte) nur Eſſigſäure ſei, die mit einer thieriſchen Materie vermiſcht ſei, zeigte Thénard 1802.

Eſſigſäure. Entſtehung bei der trocknen Deſtillation organiſcher Subſtanzen.

Die früheren Anſichten über die Bildung der Eſſigſäure ſind ziemlich unklar; doch ſtimmen ſie meiſtens darin unter ſich überein, daß man annahm, es trete einer geiſtigen Flüſſigkeit bei ihrer Umwandlung in Eſſig gar Nichts zu, dieſe Veränderung beruhe lediglich auf einer Umſetzung der Beſtandtheile der Flüſſigkeit, nicht aber auf Verbindung mit einem anderen

Bildung und Conſtitution.

Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

Körper. So ſagt Baſilius Valentinus in ſeinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weiſen« über dieſe Veränderung: »Obwohl eben die Materia vor Augen, ſo zuvor in dem Gefäß geweſen, ſo hat es doch viel ein ander Eigenſchaft überkommen, dieweil es nicht mehr Wein, ſondern durch die Putrefaction und Fäulung der ſtetigen Wärme transmutirt und zu Eſſig worden«. Nachher nahm man an, der Weingeiſt werde durch Aufnahme ſalziger Partikeln (namentlich des Weinſteins) zu Eſſig. Becher meint in ſeiner Physica subterranea (1669), der Eſſig unterſcheide ſich dadurch von dem Weingeiſt, daß der erſtere mehr ſalziges (ſaures), der letztere mehr ſchwefliges (brennbares) Element in ſich enthalte; aciditas vini oritur, cum partes sulphureae rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehunt, miscent, et rarefaciunt, cum deinde accedente ulteriori calore reliquae salinae partes quoque rarefiunt, acetum producitur. — Acetum gravior fit (als der Weingeiſt) ob admixtas, excitatas et praedominantes partes salinas, quae sulphureo spiritui adhaerent, eumque tamquam subtilem saponem, aut alcali, faciunt. Der Weingeiſt gehe in die Zuſammenſetzung des Eſſigs mit ein, und Diejenigen ſeien im Irrthum, welche den Wein kochen, damit der Geiſt verfliege und der Rückſtand um ſo ſchneller ſauer werde; nam cum acetum mixtum sit, quod non tantum ex salinis, sed etiam ex sulphureis partibus constat, male fit, si potiores aceti partes arceantur. Der Eſſig bilde ſich auch, ohne daß Weingeiſt entweiche, und zwar werde der Wein ſelbſt in einem hermetiſch verſchloſſenen Glasgefäß zu ſtarkem Eſſig, wenn auch nur langſam; nam cum extrinseco calore interna corpuscula salina rarefieri, ac partes sulphureas circumdare, imo vincere debeant, longius tempus requiritur. — N. Lemery glaubte wirklich in ſeinem Cours de Chymie (1675), mit der Bildung des Eſſigs ſei eine theilweiſe Verflüchtigung des Weingeiſtes weſentlich verbunden, ſtimmte aber im Uebrigen mit Becher überein. Les vins deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans une seconde fermentation; cette dissolution se fait ordinairement quand le vin commence à vieillir; il se fait quelque dissipation des esprits les plus subtils, car le tartre s'introduisant à leur place, il fixe et il embarasse le reste des esprits qui sont restez dans le vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action. Cette fixation fait que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité; et il ne se trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'on a fait le vinaigre. Spä-

ter ſagt er noch einmal, daß l'acide du vinaigre consiste dans un sel essentiel ou tartareux. — Stahl meint an einer Stelle ſeiner Zymotechnia (1697), wie Becher, die Eſſigſäure ſei eine innige Vereinigung von Säure und Weingeiſt, und der letztere ſei in dem Eſſig enthalten (vergl. unten bei Aceton); an einer anderen ſagt er, es werde wohl bei der Eſſiggährung ein großer Theil des Weingeiſtes entmiſcht, und dieſer trage zur Bildung der Eſſighefe bei. Mit dieſen Erklärungen beruhigte man ſich längere Zeit; Macquer meinte 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie, man könne ſich zwar über den Vorgang bei der Eſſiggährung keinen deutlichen Begriff machen, aber es ſcheine, als ob dabei eine innige Verbindung der ſauren Theile des Weins mit den brennbaren vor ſich gehe. Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

Als man die Gasarten genauer ſtudirte und fand, daß die gewöhnliche Salzſäure, die Flußſäure und andere aus Waſſer und einem abſorbirten Gas beſtehen, glaubte man, dies ſei auch bei dem Eſſig der Fall. Prieſtley behauptete in ſeinen Experiments and Observations on different Kinds of air (1775), in dem Eſſig ſei ein vegetable acid air enthalten, nahm aber dieſe Angabe in ſeinen Experiments and Observations relating to various Branches of natural Philosophy (1779) wieder zurück.

Daß die Eſſigſäure aus dem Weingeiſte durch Sauerſtoffaufnahme entſtehe, behauptete zuerſt Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers durch vegetabiliſche und organiſche Subſtanzen, welche in den 1788 publicirten Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1786 enthalten iſt. In dem Traité élémentaire (1789) ſagt er, es folge dies daraus, daß der Wein nur unter Einwirkung der Luft zu Eſſig werde, daß ſich dabei das Luftvolum verringere, und daß man Wein in Eſſig verwandeln könne, indem man ihn auf andere Weiſe oxydire. — Wo er in dieſer Schrift über die Weingährung handelt, betrachtet er die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Eſſigſäure als bekannt und ſtützt darauf eine Rechnung (ſeine Angabe iſt, auf Procente berechnet: 25,0 Kohlenſtoff, 6,3 Waſſerſtoff, 68,7 Sauerſtoff); wo er von der Eſſiggährung handelt, ſagt er, das Verhältniß der Elemente in der Eſſigſäure ſei noch nicht bekannt. — Der Sauerſtoffgehalt der Eſſigſäure war indeß von Lavoiſier und ſeinen Anhängern ſchon früher, der Analogie nach, vermuthet worden, und es behauptete Berthollet 1786 (in den Pariſer Memoiren für 1783), der (aus Grünſpan durch Deſtillation erhaltene) Radicaleſſig ſei ſauerſtoffreicher, als der gewöhnliche Eſſig. In Folge deſſen unterſchieden die franzöſiſchen Che-

Essigsäure. Bildung und Constitution.

miker bei Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1789) acide aceteux und acide acetique, und obgleich Lavoisier in seinem Traité (1789) ausdrücklich sagte, es müsse dies erst noch durch entscheidendere Versuche bewiesen werden, nahmen doch Viele diese Verschiedenheit, eine essichte und eine Essigsäure, an. Adet zeigte 1798, daß dieser Unterschied nicht gegründet sei; Chaptal wollte ihn hingegen beibehalten haben, und behauptete, die Essigsäure enthalte weniger Kohlenstoff als die essichte Säure. Dabit vertheidigte noch 1801 die Ansicht, der Sauerstoffgehalt sei in der ersteren Säure größer, als in der letzteren. Trommsdorff erklärte sich 1799 dafür, daß beide Säuren als identisch anzusehen seien; definitiv wurde dieser Gegenstand durch Darracq's Versuche (1802) entschieden, und Berthollet selbst meinte 1803 in seiner Statique chimique, die Behauptung, neben der Essigsäure existire noch eine, die sich dazu verhalte wie schweflige oder phosphorige Säure zur Schwefel- oder Phosphorsäure, sei une exubérance d'une théorie féconde et nouvelle gewesen.

Proust behauptete 1803, in die Zusammensetzung der Essigsäure gehe auch Stickstoff mit ein, was durch Trommsdorff 1805 widerlegt wurde. — Die quantitative Zusammensetzung dieser Säure wurde zuerst durch Berzelius 1814 richtig bestimmt; zu derselben Zeit wurde die des Alkohols durch Th. v. Saussure ermittelt, und damit waren die nöthigen Vorkenntnisse zur Erklärung, wie der letztere in die erstere verwandelt wird, erlangt. — Lavoisier's Nachfolger hatten meist angenommen, der Alkohol bilde durch Oxydation neben der Essigsäure auch Kohlensäure, und Saussure hatte 1804 behauptet, die erzeugte Kohlensäure betrage dem Raume nach ebenso viel, als Sauerstoffgas bei der Umwandlung absorbirt werde. Zu einer besseren Einsicht leiteten vorzüglich die Wahrnehmungen über die Einwirkung des Platinschwarzes auf Alkohol (vergl. Seite 226). Döbereiner fand 1822, daß sich hierbei nur Essigsäure und Wasser, und keine Kohlensäure, bilden; er ermittelte die Quantität des zur Essigbildung nöthigen Sauerstoffs und gab für die Entstehung des Essigs aus Weingeist die noch jetzt als richtig anerkannte Erklärung. Der Erkenntniß, daß die Essigbildung eine Art Verbrennungsproceß des Alkohols sei, folgte die rationelle Begründung der Schnelleſſigfabrication sogleich nach.

Die Eigenschaft des Essigs, Metalle anzugreifen, war den Alten wohlbekannt; an dem Golde schätzte man vorzüglich, daß es vom Essig nicht verändert werde (vergl. Seite 205). So waren die essigsauren Salze die

erſten künſtlich dargeſtellten Salze; zu der Betrachtung der früheren Kenntniſſe über dieſelben wollen wir uns jetzt wenden.

Eſſigſaures Kupferoxyd.

Sehr frühe wurde bereits das eſſigſaure Kupferoxyd bereitet; Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſpricht davon in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien). Nachdem er die Bereitung des Bleiweißes beſchrieben hat (vergl. Seite 135), ſagt er, auf ähnliche Weiſe entſtehe auch der Grünſpan (ἰός); Kupfer werde über Weintreſtern (ὑπὲρ τρυγός, welches Wort auf jeden Abfall von der Weinbereitung, Treſtern, Hefen und Weinſtein bezogen wurde) gelegt, und was ſich daran anſetze, abgeſchabt. Dioskorides ſagt, Grünſpan (geſchabter Grünſpan, ἰὸς ξυστός, wie er ihn nennt) entſtehe, indem man ein kupfernes Gefäß oder eine Kupferplatte über ſtarkem Eſſig aufhänge, oder indem man Kupfer über ſaure Treſtern (στέμφυλα ὀξίζοντα) ſchichte, oder den Abfall von der Bearbeitung des Kupfers mit Eſſig benetze. Häufig wurde indeß damals der Grünſpan mit anderen Kupferverbindungen verwechſelt; ſo ſagt Dioskorides, zwei Arten von Grünſpan entſtehen in den cypriſchen Kupferbergwerken, eine, welche auf dem Erz ausblühe, und eine, welche im Sommer aus einer Grube ausfließe. Ebenſo heißt bei ihm auch ein grünes Kupferpräparat, welches durch Reiben von Urin in einem kupfernen Mörſer bereitet wurde, ἰός (vergl. Seite 167). Plinius theilt über den Grünſpan faſt daſſelbe, wie Dioskorides, mit. Wie die Alten die Verfälſchungen dieſes Präparates, — Bimsſtein oder Eiſenvitriol — erkannten, habe ich ſchon im II. Theile, Seite 51, beſprochen.

Ich habe bereits Seite 169 der Unſicherheit erwähnt, welche hinſichtlich der Bedeutung des Wortes cuperosa in den Ueberſetzungen von Geber's Schriften ſtattfindet. In ſpäterer Zeit ging dieſes Wort (namentlich couperose in der franzöſiſchen Sprache) auf Kupfervitriol und ſelbſt auf Vitriol ganz im Allgemeinen; es iſt indeß möglich, daß der von Geber gebrauchte Ausdruck, welchen die Ueberſetzer durch cuperosa wiedergaben, eigentlich Grünſpan bedeutete. In dieſem Falle wäre wohl Geber als der Entdecker des kryſtalliſirten eſſigſauren Kupfers zu betrachten; in ſeiner Schrift de investigatione magisterii heißt es: De cuperosae praeparatione: cuperosa dissolvenda est in aceto distillato, clarificanda per filtrum, et congelanda, et sic est munda. — Wahrſcheinlich kannte auch Baſilius Valentinus den kryſtalliſirten Grünſpan; die Stellen, welche

Essigsaures Kupferoxyd.

darüber zu handeln scheinen, sind indeß dadurch undeutlich, daß Basilius bestimmt manchmal unter Essig Schwefelsäure versteht (vergl. Seite 333); wo er mitunter Auflösung des Kupfers in Essig, Calciniren des entstehenden Vitriols an der Luft, Austreiben der Säure durch starke Hitze, Auflösen von Eisen in der so erhaltenen Säure, Calciniren und Destilliren des gebildeten Eisenvitriols und Bereitung einer starken Säure, von welcher man im Wasserbad das Phlegma abziehen könne (vergl. Seite 303 des III. Theils), vorschreibt, muß er nothwendig unter Essig Schwefelsäure verstanden haben, denn nur auf diese Säure paßt, was er angiebt. Unter den vielen Vorschriften, Grünspan in Essig zu lösen und zu einem Vitriol (einem krystallisirten Metallsalz) zu machen, mögen indeß auch manche auf wirklichen Essig Bezug nehmen. Die Bereitung des krystallisirten essigsauren Kupfers ist den späteren Chemikern bekannt; in der 1789 aufgestellten antiphlogistischen Nomenclatur wurde es von dem gemeinen Grünspan als acétite de cuivre cristallisé vom acétite de cuivre avec excès d'oxide de cuivre unterschieden.

Für den Körper, welcher bei den Griechen *lós* bei den Römern aerugo hieß, kommen im Deutschen die Bezeichnungen Grünspan und Spangrün schon im 15. Jahrhundert vor. Schon zu jener Zeit war die Ansicht herrschend, diese Bezeichnung bedeute eigentlich Spanischgrün (aerugo, Grünspan oder Spanschgrün, quod primo ab Hispanis ad Germanos sit allata, erklärt Agricola); Andere erklären das Wort so, daß es eigentlich Kupferspan-Grün (von der Anwendung von Kupferspänen zu seiner Bereitung) bedeuten solle.

Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd.

Geber scheint bereits essigsaures Zinkoxyd gekannt zu haben; Tutia calcinatur, et resolvitur in aceto distillato, et sic est praeparata, sagt er in der Schrift de investigatione magisterii. Ebendaselbst ist von dem essigsauren Eisenoxyd die Rede: Crocus ferri dissolvendus est in aceto distillato, et est clarificandus, et haec aqua rubicunda, crocea congelata, dat tibi crocum aptum, et est factum.

Essigsaures Kali.

Essigsaures Kali in Auflösung war, nach Plinius, schon bei den Alten als Arzneimittel gebräuchlich, freilich nur im unreinen Zustande, wie es durch Auflösen von Asche in Essig erhalten wurde. Raymund Lull erhielt dieses Salz schon im festen Zustande, als er Holzasche mit Essig

auszog und abdampfte (vergl. Seite 6), ohne indeß die Eigenthümlichkeit deſſelben zu beachten. Philipp Müller, ein Arzt zu Freiburg im Breisgau, deſſen Miracula et mysteria chymico-medica 1610 zuerſt veröffentlicht wurden, erwähnt darin des trocknen Salzes zuerſt unter dem Namen terra foliata. — Die Eſſigſäure und die Weinſteinſäure wurden damals nicht für verſchieden gehalten, und deshalb (auch mit Beziehung darauf, daß das eſſigſaure Kali meiſt aus calcinirtem Weinſtein dargeſtellt wurde) erhielt das Kaliſalz der erſteren Säure die Benennungen tartarus vini oder tartarus regeneratus (ſo in Tachenius' Hippocrates chymicus, 1666, und noch in Boerhave's Elementis chemiae, 1732), arcanum tartari u. a. Eſſigſaures Kali.

Das eſſigſaure Ammoniak wurde im Anfange des 17. Jahrhunderts als Arzneimittel bekannt, wo es Raymund Minderer, ein aus Augsburg gebürtiger und 1621 verſtorbener Arzt, beſonders empfahl, nach welchem es auch als spiritus oder liquor ophthalmicus Mindereri bezeichnet wurde. Daß dieſes Arzneimittel aus Eſſigſäure und flüchtigem Laugenſalz beſtehe, zeigte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus 1666. Oft wurde während der vorigen Jahrhunderte dieſes Präparat auch als sal ammoniacum liquidum oder flüſſiger Salmiak bezeichnet, weil es das einzige Ammoniakſalz war, das man nur in dem flüſſigen Zuſtande kannte. — Eſſigſaures Natron ſtellte ſchon Duhamel 1736 dar (vergl. Seite 32); im kryſtalliſirten Zuſtande ſcheint es zuerſt J. F. Meyer zu Osnabrück erhalten zu haben, welcher deſſelben in ſeinen »alchymiſtiſchen Briefen« 1767 erwähnt. Eſſigſaures Ammoniak. Eſſigſaures Natron.

Das neutrale eſſigſaure Bleioxyd kannte Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Da der diſtillirte reine Eſſig auf den zerſtörten Saturnum gegoſſen und in der Wärme der heiligen Marien« (im Waſſerbad) »erhalten wird, ſo verlieret er ſeine Säure ganz und gar, und wird ſüße wie ein Zucker; dann des Eſſigs zwei oder drei Theile davon abdiſtillirt, und in Keller geſetzt, ſo wirſt du ſchöne weiße durchſichtige Steine finden, gleich den Cryſtallen«. In ſeinen »Schlußreden« giebt er an: »Man extrahirt vom calcinirten Saturno mit aceto distillato ein cryſtalliſch Salz«. Am ausführlichſten ſpricht er über die Bereitung des Bleizuckers in ſeinen »Handgriffen«, wo er vom Particular Saturni handelt; hier lehrt er ihn aus Bleiweiß darſtellen, und meint, »die Cryſtalle ſehen wie ein ſchöner Eſſigſaures Bleioxyd.

Essigsaures Bleioxyd.

geläuterter Zucker oder Salpeter«. Bald wurde dieser Körper auch allgemein als Bleizucker bezeichnet; saccharum plumbi quintessentiale heißt er in Libavius' Alchymia (1595).

Das basisch essigsaure Bleioxyd wurde noch früher dargestellt; auf dasselbe geht wohl folgende Stelle aus Geber's Schrift de investigatione magisterii: Cerussa dissolvenda est, in aceto purificanda, deinceps a grossioribus, et id quod ut lac emanaverit, congelandum est in sole, vel lento igne, et est praeparata. Daß eine solche Auflösung sich so leicht weiß trübt, ließ sie noch lange Zeit als lac, gewöhnlich als lac virginale, bezeichnen. Mitunter wurde auch das milchige Ansehen noch stärker dadurch hervorgebracht, daß man zu der essigsauren Bleilösung Alkali setzte; so sagt Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte lac virginis durch Auflösen von Bleiglätte in Essig, und Vermischen mit Alkali. Lac virginis ad caerussandam faciem wird nach Libavius' Alchymia (1595) dargestellt durch Auflösen von Blei in Essig; solvitur in lacteum liquorem. N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Lösung des Bleiweißes in Essig: quand on le mesle avec beaucoup d'eau, il se fait un lait qu'on appelle virginal. Bei Boerhave hat lac virginale dieselbe Bedeutung, aber lac virginis geht bei diesem Schriftsteller auf eine mit Wasser versetzte geistige Lösung von Benzoëharz. — Eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd wurde besonders seit 1760 öfters als Heilmittel angewandt, zu welcher Zeit es hauptsächlich der Franzose Goulard empfahl, nach dem es auch als Goulard's Bleiextract oder (mit Weingeist vermischt) als Goulard'sches vegetomineralisches Wasser benannt wurde.

Aceton.

Bei der Destillation des Bleizuckers wurde schon sehr früh die Bildung einer eigenthümlichen Flüssigkeit beachtet, welcher später, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und die erst wieder in den letzteren Jahrzehnten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat. — Man hat in neuerer Zeit den ganzen Inhalt von Ripley's (1471) geschriebenem Compound of Alchymie oder dem »Buch der zwölf Thore« als auf die Darstellung des essigsauren Bleies und seiner Destillationsproducte gehend betrachtet, welche Ansicht indeß bei näherer Einsicht jenes Tractates mehr als gewagt erscheint; die Eigenschaften, welche hier einzelnen mysteriös bezeichneten Körpern beigelegt werden, lassen

ſich manchmal auf eine der genannten Subſtanzen beziehen, aber im Allgemeinen ſind ſie nicht damit in Uebereinſtimmung zu bringen, und wenn man die genannte Schrift mit ſteter Rückſicht auf jene Behauptung durchgeht, ſo erweiſt ſich dieſe nicht als wahrſcheinlich. — Ungewiß bin ich, ob die Angabe des Baſilius Valentinus in der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« auf ein Deſtillationsproduct des Bleizuckers geht, wo er ſagt, man könne daraus ein rothes Oel bereiten. Gewiß iſt aber, daß man gegen das Ende des 16. Jahrhunderts dieſe Deſtillationsproducte auffing; Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch ſtarke Hitze die Quinteſſenz aus. Acetone.

Genauer unterſuchte man dieſe Quinteſſenz während des 17. Jahrhunderts. Beguin ſagt in ſeinem Tirocinium chemicum (1608), der Bleizucker liefere bei der trocknen Deſtillation eine geiſtige und zwei ölartige (eine blutrothe und eine gelbliche) Flüſſigkeiten. — Boyle beſpricht in ſeinem Chemista scepticus (1661) hauptſächlich die Eigenthümlichkeit des geiſtigen Deſtillationsproductes, deſſen er an mehreren Stellen erwähnt, und von welchem er glaubte, es entſtehe aus dem Eſſig, indem dieſer einige ſeiner Beſtandtheile verliere und bei dem Blei zurücklaſſe. Facta per se sacchari Saturni distillatione, liquorem valde penetrantem deprehendi, sed nullatenus acidum, atque odore, aliisque qualitatibus, aeque ac sapore, a spiritu aceti vinosi discrepantem; qui spiritus quasdam suarum partium reliquisse videbatur, firmiter admodum capiti mortuo unitas, quod, naturae licet plumbeae, odore, colore etc. a minio differebat. — — — Si spiritum aceti vini calcinato plumbo affuderis, sal liquoris acidum sua cum metallis partibus, licet insipidis, commixtura sacchari-nam dulcedinem intra paucas horas acquiret; atque hae salinae partes, intenso igne a plumbo, cui immixtae erant, distillatae, post se metallum relinquent, in quibusdam qualitatibus ab eo, quod erat, alteratum, illaeque ipsae partim in corporis unctiosi, seu olei, partim in phlegmatis forma ascendent; ut plurimum vero in forma subtilis spiritus, qui, praeter complures qualitates novas quas nunc animus non est annotare, forti instructus est odore, admodum ab odore aceti diverso, saporeque penetranti, omnino tum ab aciditate spiritus aceti, tum a dulcedine sacchari Saturni discrepante. In den Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles (1679) machte Boyle auch darauf aufmerkſam, daß bei der Deſtillation des eſſigſauren Kali's eine

Aceton. geiſtige Flüſſigkeit von durchdringendem Geruch und ſtarkem Geſchmack übergehe.

Boyle giebt an, daß mehrere Chemiker ſeiner Zeit die ölartigen Deſtillationsproducte des Bleizuckers für den verflüchtigten ſchwefligen (brennbaren) Beſtandtheil des Bleies hielten; er ſelbſt trat indeß dieſer Anſicht nicht bei. Ueber die Entſtehung des geiſtigen Deſtillats entwickelte zuerſt Becher beſtimmtere Anſichten, bei welchem auch zuerſt der Brennbarkeit dieſes Deſtillats deutlich erwähnt wird. Boyle hatte es wahrſcheinlich gefunden, daß dieſer geiſtige Körper aus dem Eſſig entſtehe, indem dem letzteren etwas von ſeinen Beſtandtheilen entzogen werde; Becher führte dieſes weiter aus, indem er ſeine Anſichten über die Conſtitution des Eſſigs dabei zu Grunde legte. Wie ſchon oben (Seite 283 u. 336) berichtet wurde, beſtimmte Becher den Unterſchied zwiſchen Weingeiſt und Eſſig dahin, daß der erſtere mehr ſchwefliges, der letztere mehr ſalziges (ſaures) Element enthalte, und er erklärte daraus, weshalb der erſtere brennbar, der letztere ſauer ſei. Daß aber in dem Eſſig auch noch ſchwefliges Element neben dem ſalzigen enthalten ſei, laſſe ſich daraus erweiſen, daß nach der Abſcheidung der ſalzigen Theilchen des Eſſigs dieſer zu einer brennbaren, alſo ſchwefliges Element vorwaltend enthaltenden, Flüſſigkeit werde; eine ſolche Abſcheidung gehe aber vor ſich bei der Deſtillation des Bleizuckers. So ſagt Becher in der Physica subterranea (1669): Cujus (ſeiner Anſicht über die Conſtitution des Eſſigs) veritas manifeste apparet, si spiritum aceti super plumbum fundas, quod rarefacta corpuscula aceti illico aggredietur, implebitque rarefactos spiritus poros, et novum mixtum seu decompositum faciet, quod saccharum Saturni, ob dulcedinem, vocare solent. Nam cum pori partium salinarum rarefactarum per intercompositionem corpusculorum plumbeorum satiantur et constringuntur, ex liquiditate in salis consistentiam, ex acredine in dulcedinem mutantur. — Interim particulis salinis ex parte sic constrictis et densatis, particulae sulphureae latitantes rursus liberantur; unde contingit, quod si spiritus aceti cum plumbo, in concluso vase per aliquod tempus digestus et dulcificatus, destilletur, non amplius spiritus aceti, sed rursus spiritus vini ardens in lucem prodeat. — — Caeterum si praefatum sic nuncupatum saccharum Saturni, intermistum calce Jovis (Zinnoxyd) vel arena vel terra fluxum prohibente, destilletur, ac igne fortiori urgeatur, oleum prodibit, quod partes quasdam plumbi secum avexit; quibus separatis

subtilis spiritus oritur, magnarum virium tam interne quam externe. Acetom.
Jeder Eſſig enthalte alſo brennbare Beſtandtheile in ſich, und diejenigen Chemiker müßten mit ſchwacher Säure gearbeitet haben, qui spiritus ardentis existentiam in saccharo Saturni prorsus negarint, et inter non-entia chymica posuerint. Becher glaubte hier an eine wirkliche Wiederherſtellung des Weingeiſtes aus dem Eſſig; man darf ſich durch ſeine Behauptung, dieſer spiritus ardens ſei verſchieden von dem spiritus aceti, nicht zu der Annahme verleiten laſſen, er habe einen Unterſchied zwiſchen Weingeiſt und Eſſiggeiſt (in der neueren Bedeutung dieſes Wortes) angenommen, ſondern spiritus aceti bezeichnet bei ihm die reine Eſſigſäure. — Von der Bildung einer brennbaren Flüſſigkeit ſpricht Becher auch in ſeinem Alphabetum minerale (1682): Notandum est, reactione aceti spiritus super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas, ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni, improprie sic vocant. — Der Entſtehung dieſes brennbaren Körpers erwähnten bald noch andere Chemiker. N. Lemery lehrt in ſeinem Cours de chymie (1675), den esprit ardent de Saturne durch Deſtillation des Bleizuckers darzuſtellen, und er ſagt über die Entzündlichkeit dieſer Subſtanz: L'esprit de Saturne n'est inflammable, que par une portion d'esprit de vin, qui demeure toujours envelopée dans le vinaigre, et qui avait esté charicée avec les acides, dans les pores du plomb, lors qu'on avait fait le sel de Saturne; car quand on pousse le feu, pour distiller ce sel, les acides se brisent et laissent l'esprit de vin en liberté; aussi l'esprit de Saturne n'a-t-il aucun goust acide. Stahl ſagt in ſeiner Zymotechnia (1697): daß der Weingeiſt mit Säure zu Eſſig verbunden ſei, zeige das Experiment, wenn man Eſſig mit Blei ſättige und erhitze; zuerſt gehe dann Waſſer über, dann aber ein brennbarer Spiritus, ſoviel deſſen durch die Hitze von dem ſauren Element getrennt werden könne, welches letztere durch ſtärkere Anziehung zu dem Metall zurückgehalten werde. Geheimnißvoller ſpricht über dieſen Gegenſtand Kunkel in ſeinem am Ende des 17. Jahrhunderts geſchriebenen Laboratorium chymicum; er ſagt von dem Eſſig: »Man kann die Säure guten Theils in einen spiritum ardentem übertreiben, und wer da weiß, wie er den acetum destillatum guten Theils in einen spiritum vini verwandeln kann, der brauchet hiervon keinen Unterricht; wie ich denn auf dieſes Mal ſolches auch nicht lehren werde«; und weiter: »daß der Eſſig kein pures acidum alleine ſey,

Aceton. erhellet daraus, daß man ein gut Theil brennenden spiritum, durch einen beſonderen Zuſatz, welcher keines spiritus theilhaftig, davon ſcheiden und ſelbigen ganz verändern kann«.

Den Unterſchied dieſes brennbaren Spiritus von dem Weingeiſt erkannte Boerhave. In ſeinen Elementis chemiae (1732) ſpricht er von der Veränderung der Beſtandtheile der chemiſchen Verbindungen (vergl. Theil II, Seite 348), und beurtheilt dieſe auch danach, ob ein Salz bei der trocknen Deſtillation die Säure unverändert wieder fahren läßt. Si acetum stillatitium fortissimum ebulliendo calcem plumbi eroserit, hincque fuerit factum saccharum dictum Saturni: constabit quidem acido aceti attracto in elementa plumbi; verum quoties sal hic plumbi de retorto igne destillat violento, non reddet aceti spiritum, sed liquorem singularem, in igne inflammabilem. — — Fieri potest, ut acidae aceti partes quibusdam partibus plumbi sic adnentur, ut in destillatione renuant a se mutuo recedere, sed facilius unitae adscendant. Fallitur itaque qui putaret, acidum aceti attactu plumbi ita fuisse conversum in novum liquoris inflammabilis genus. Boerhave ſpricht in dem II. Theile ſeines Lehrbuchs auch von der Deſtillation des eſſigſauren Kali's, ſagt aber hier nur, man erhalte dabei ein wahres Oel.

Später wurde das entzündliche Deſtillat aus dem Bleizucker wenig mehr beachtet. H. M. Rouelle erwähnt noch deſſelben, aber kurz, in ſeinem Tableau de l'analyse chymique (1774); vier Jahre ſpäter gab Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie nur an, nach Bucquet's Beobachtung erhalte man durch Deſtillation des Bleizuckers eine übelriechende Eſſigſäure, welche viel ſchwächer ſei, als die durch Erhitzen von eſſigſaurem Kupfer dargeſtellte. Erſt 1805 wurde dieſer Gegenſtand wieder bearbeitet; Trommsdorff gab damals an, durch die trockne Deſtillation von eſſigſaurem Kali oder Natron werde eine Flüſſigkeit gebildet, welche das Mittel zwiſchen Alkohol und wahrem Aether halte. Die Gebrüder Derosne, Apotheker zu Paris, unterſuchten 1807 die eigenthümliche Flüſſigkeit, welche dem aus eſſigſaurem Kupfer deſtillirten Eſſig beigemiſcht iſt; ſie fanden, daß die ſtärkſte auf dieſe Art erhaltene Eſſigſäure ſpecifiſch leichter ſei, als die ſchwächere, bei der Deſtillation zuerſt übergehende, und daß jenes auf der Beimengung einer Flüſſigkeit beruhe, welche ſpecifiſch leichter ſei, als Waſſer, und welche den Aetherarten ähnlich ſei; ſie nannten dieſelbe Ether pyroacetique. Chenevix zeigte 1809, daß ſich bei der Deſtillation aller eſſig-

ſauren Salze immer dieſelbe eigenthümliche Flüſſigkeit bilde, die er Esprit pyro-acetique nannte, deren Eigenthümlichkeit er erwies, und von welcher er glaubte, ſie enthalte weniger Sauerſtoff als die Eſſigſäure. Macaire und Marcet d. J. unterſuchten denſelben Körper 1824, Matteucci 1831; Liebig beſtimmte in demſelben Jahre die Zuſammenſetzung deſſelben richtig. Die ſpäteren Unterſuchungen über das Aceton und die Betrachtungsweiſen über ſeine rationelle Conſtitution ſind bekannt.

Weinſteinſäure. Frühere Erfahrungen und Anſichten über den Weinſtein.

Mit der Bereitung des Weins mußte auch bald Anlaß zur Kenntniß des Weinſteins gegeben ſein; doch wird dieſer bei den Alten nicht durch einen beſonderen Namen bezeichnet, ſondern überhaupt als Abfall vom Wein oder Hefe, als τρύξ bei den Griechen, als faex vini bei den Römern. Daß damals ſchon Alkali aus dieſem Körper gebrannt wurde, habe ich bereits Seite 4 f. dieſes Theiles erwähnt. — Der Name Tartarus kommt bei den Alchemiſten erſt ſeit dem 11. Jahrhundert vor; er findet ſich bei Garlandus oder Hortulanus (vergl. Theil II, Seite 156), den man in jene Zeit ſetzt, und allen ſpäteren. Im Anfang wird dieſes Wort immer tartarum, ſpäter erſt tartarus geſchrieben. Das Wort tartar ſoll eine arabiſche Bezeichnung für Weinſtein ſein, und tartarum oder tartarus wären alſo nur Latiniſationen deſſelben; wie Paracelſus ſpäter dieſe Bedeutung von Tartarus mit der mythologiſchen des gleichlautenden griechiſchen Wortes in Zuſammenhang brachte, wurde ſchon Theil I, Seite 101, angeführt. Später bedeutet Tartarus die verſchiedenartigſten Dinge: alle Salze, welche aus der durch Brennen zu erhaltenden Baſis des Weinſteins dargeſtellt wurden, wie tartarus vitriolatus (ſchwefelſaures Kali), tartarus regeneratus (eſſigſaures Kali) u. a.; nach Paracelſus' Anſichten jeden freiwilligen Niederſchlag, auch aus thieriſchen Flüſſigkeiten (ſo wird noch bei van Helmont das Sediment aus dem Harn als tartarus urinae benannt); endlich jedes Salz einer vegetabiliſchen Säure, das dem Weinſtein irgend ähnlich iſt (ſo wird bei Angelus Sala das Sauerkleeſalz als tartarus bezeichnet); vorzugsweiſe ging das Wort jedoch immer auf den eigentlichen Weinſtein.

Die älteren Angaben über die Conſtitution des Weinſteins ſind meiſt ſehr undeutlich. Geber (vergl. Seite 331) ſcheint den weinſteinhaltigen Traubenſaft für eine Säure gehalten zu haben, ſofern er ihn als Auflöſungs-

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

mittel dem Essig an die Seite stellt. Lange Zeit wurde fast allgemein der Weinstein selbst nicht für ein Salz, im jetzigen Sinne dieses Wortes, gehalten; man leugnete, daß Kali darin vor der Verbrennung bereits existire (vergl. Theil III, Seite 42 ff.). Sehr oft wird der Weinstein zwar schon in dem 17. Jahrhundert als ein salziger Körper bezeichnet, aber man muß sich hier erinnern, daß das Wort Salz damals auch auf die Säuren ging, und für eine Säure hielt man den Weinstein. Mit dieser Säure glaubte man durch Behandlung mit Alkali ein Salz zu bilden, aus welchem eine zugesetzte stärkere Säure die schwächere (den Weinstein) wieder abscheide; man erklärte auf diese Weise die Beobachtung, welche schon Stahl in dem Specimen Becherianum (1702) mittheilte, daß nämlich ein sehr reiner Weinstein durch Sättigen des rohen Weinsteins mit kohlensaurem Kali, Filtriren und Zusetzen von Schwefelsäure erhalten werden könne. So meint noch Boerhave 1732 in seinen Elementis chemiae, die Säuren existiren nur selten in fester Gestalt, und nur in den Pflanzensäuren und dem Weinstein habe man feste Säuren; und wo er von der Destillation des Weinsteins handelt, sagt er, dies sei eine höchst merkwürdige Operation, da hier schon bei mäßiger Wärme ein Alkali aus Säure erzeugt werde (tota massa tartari erat ubique mere acida; — — sola actione ignis non magni maxima totius molis pars convertitur ex acida in alcalinam veram sinceram). So glaubten Duhamel und Grosse, welche 1732 und 1733 der Pariser Akademie Versuche über die Bereitung von auflöslichem Weinstein vorlegten, der gewöhnliche Weinstein sei im Wesentlichen eine wahre Säure, wie der Essig. Noch in der preußischen Pharmakopöe von 1781 wurde der gereinigte Weinstein als acidum Tartari bezeichnet.

Es waren indeß schon früher Versuche angestellt worden, aus welchen man auf den Alkaligehalt des Weinsteins hätte schließen können. Kunkel hatte bereits 1677 in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« angegeben, der Weinstein werde durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kalk in ein Alkali verwandelt; er sagt, es scheiden sich hierbei die erdigen Bestandtheile des Weinsteins ab. Ebenso beobachteten Duhamel und Grosse 1732, daß Weinstein mit Kalkwasser gekocht und filtrirt eine Auflösung gab, welche alkalisch schmeckte; sie urtheilten übrigens auch, der unlösliche Körper (weinsteinsaurer Kalk), der sich hierbei bilde, sei erdige Verunreinigung, die dem Weinstein beigemengt gewesen sei, und die Krystalle, die in der abfiltrirten Flüssigkeit entstanden (das neutrale wein-

ſteinſaure Kali) hielten ſie für weinſteinſauren Kalk. Sie beobachteten auch, daß viele Salpeterſäure mit dem Weinſtein wahren Salpeter bildet, und hier ſagen ſie, die Salpeterſäure wirke auf die Baſis des Weinſteins, während ſonſt in ihrer Abhandlung nichts von einer Baſis des Weinſteins geſagt, ſondern dieſer immer als eine Säure betrachtet wird. In ihrer Arbeit von 1733 gaben ſie an, in dem Weinſtein ſei ſchon etwas von einem erdigen Beſtandtheile enthalten, aber nur ſehr wenig im Vergleich zu der Säure; jener erdige Beſtandtheil ſei vielleicht an die fettige Materie, die ſie auch im Weinſtein annahmen, gebunden. — Später, 1764, bewies Marggraf, daß das Alkali, welches man aus dem Weinſtein durch Verbrennen erhalten kann, darin ſchon präexiſtirt (vergl. Theil III, Seite 47). Marggraf hatte hier ſein Augenmerk nur auf den alkaliſchen Beſtandtheil des Weinſteins gerichtet; er zerlegte ihn mit Kalk, ohne zu beſtimmen, was ſich hierbei mit dem Kalk vereinige. Dieſes ermittelte Scheele, welcher 1769 den weinſteinſauren Kalk mit Schwefelſäure zerlegte, und die Weinſteinſäure ſo iſolirte.

Weinſteinſäure. Frühere Erfahrungen und Anſichten über den Weinſtein.

Ich habe ſchon im I. Theile, Seite 256, erwähnt, daß Scheele's Arbeit zuerſt nicht berückſichtigt wurde. Einige Angaben ſagen aus, Scheele habe ſie an Bergman mitgetheilt, der ſie nicht beachtet habe, andere, die Unterſuchung ſei der Stockholmer Akademie vorgelegt worden, die ſie aber für einerlei mit den Marggraf'ſchen Verſuchen gehalten habe. 1770 wurde dieſe Entdeckung in einer unter Retzius' Namen erſchienenen Abhandlung durch die Schriften der Stockholmer Akademie publicirt; aus dieſer ſcheint hervorzugehen, es habe Scheele die Weinſteinſäure nur im flüſſigen Zuſtande gekannt, und Retzius ſie zuerſt kryſtalliſirt erhalten. — Wahrſcheinlich ohne von dieſen Unterſuchungen Kenntniß zu haben, veröffentlichte auch G. F. Rouelle 1771, daß die Säure des Weinſteins (deſſen Alkaligehalt auch er ſchon früher erkannt hatte, vergl. Theil III, Seite 48) ſich auf Kalk oder Bittererde übertragen laſſe, und damit unlösliche Salze bilde, aus welchen man die Säure wieder abſcheiden könne.

Entdeckung der Weinſteinſäure.

Die Eigenthümlichkeit der Weinſteinſäure wurde ſogleich faſt allgemein anerkannt. — Monnet's Behauptung (1774), dieſe Säure ſei nur verlarvte Salzſäure, und der Weinſtein eine Verbindung von Salzſäure, Laugenſalz und einer ſchleimigen und öligen Erde, wurde nicht beachtet. Hermbſtädt hielt 1782 die Weinſteinſäure und die Eſſigſäure nicht für weſentlich

verſchieden; nur ſeien der letzteren mehr ölige Theilchen, der erſteren hingegen etwas Alkali beigemiſcht.

Neutrales weinſteinſaures Kali.

Das neutrale weinſteinſaure Kali iſt ſeit dem 16. Jahrhundert bekannt; es wurde früher manchmal als Samech Paracelsi bezeichnet, nachher gewöhnlicher, nach der Bereitung aus Weinſtein und Weinſteinſalz (kohlenſaurem Kali), als tartarus tartarisatus, oder auch als tartarus solubilis. Die Anſichten über den leichtlöslichen Weinſtein waren lange Zeit ſehr verworren, namentlich in der Beziehung, ob es mehrere Arten deſſelben gebe; ſo glaubten Einige, es gebe leichtlöslichen Weinſtein mit Kali- oder mit Kalkgehalt, je nachdem man den Weinſtein mit Kali oder mit Kalk neutraliſirt habe. Erſt um 1770 wurde es durch die Unterſuchungen von Marggraf und G. F. Rouelle klar, daß auch der mit Kalk bereitete tartarus solubilis Kali zur Baſis habe.

Tartarus boraxatus.

Daß der Weinſtein auch durch Zuſatz von Borax löslich werde, entdeckte Le Fêvre 1728; daß Boraxſäure auf den Weinſtein eine ähnliche Wirkung ausübt, Laſſone 1754. Beide Präparate wurden als tartarus boraxatus, das mit Zuſatz von Borax bereitete auch als cremor tartari solubilis bezeichnet. — Das letztere wurde für die Alchemiſten dadurch intereſſant, daß es zu einer Verwandlung von unedlen Metallen in Gold brauchbar ſein ſollte. Dr. Conſtantini, ein Arzt zu Melle bei Osnabrück, miſchte 1755 eine Auflöſung deſſelben mit Queckſilberſublimat, und hielt den nach einiger Zeit ſich abſetzenden glänzenden Körper für den mercurius Philosophorum, da der Rauch der erhitzten Subſtanz Silber und Blei vergolde. Dieſe »Conſtantini'ſche Vergoldung«, welche 1767 durch J. F. Meyer's »Alchymiſtiſche Briefe« bekannt wurde, machte damals vieles Aufſehen, indem die Alchemiſten darin ein ſicheres Zeugniß für die Wahrhaftigkeit ihrer Kunſt zu haben glaubten. Gren hielt es noch der Mühe werth, zu zeigen, daß auf die angegebene Weiſe kein Gold gebildet werde.

Weinſteinſaures Natron-Kali.

Das weinſteinſaure Natron-Kali wurde um 1672 durch Pierre Seignette († 1719), einen Apotheker zu Rochelle, entdeckt, welcher zu jener Zeit es als ein ſehr wirkſames Heilmittel in mehreren Schriftchen anpries. Es wurde als Polychreſt-Salz, Seignette-Salz, Rochelle-Salz bezeichnet; ſeine Darſtellung blieb ein Geheimniß, bis derſelbe Zufall ſie kennen lehrte, welcher wahrſcheinlich auch Seignette zu der Entdeckung jenes

Salzes geführt hatte. Auch dieſer mag — in der Meinung, alle Alkali- arten, die durch Verbrennung von Pflanzen gewonnen ſind, ſeien einerlei Art — Soda angewandt haben, um auflöslichen Weinſtein zu verfertigen, und ſo jenes neue Salz erhalten haben. Boulduc berichtete 1731 an die Pariſer Akademie, daß er über die Bereitung des Seignetteſalzes vergeblich gearbeitet habe, bis er durch Groſſe auf den richtigen Weg geleitet worden ſei; dieſer habe ihm ein bei der Bearbeitung von Soda erhaltenes Salz mitgetheilt, welches, obgleich kryſtalliſirt, doch alkaliſche Eigenſchaften gezeigt habe (kohlenſaures Natron); er habe verſucht, ob dieſes Alkali mit Weinſtein einen tartarus solubilis gebe, und bei dieſem Verſuche wahres Seignetteſalz erhalten. — Zu gleicher Zeit meldete Cl. J. Geoffroy an Sloane nach London (was in den Philosophical Transactions für 1735 publicirt wurde), Seignetteſalz beſtehe aus Weinſtein und Alkali von Alicante (ſpaniſcher Soda). Weinſteinſaures Natron-Kali.

Als der Entdecker des Brechweinſteins wird faſt allgemein Adrian van Mynſicht genannt; was man in der neueren Zeit über eine frühere Bekanntſchaft mit dieſem Präparate, ſchon vor dem 17. Jahrhundert, behauptet hat, gründet ſich auf eine irrige Deutung der Bezeichnungen sal tartari oder lixivium tartari, welche nie auf Weinſtein oder Weinſteinlöſung, ſondern immer auf kohlenſaures Kali gehen. Mit dieſer Subſtanz wurde der Antimonkalk, zur Reinigung, ſchon von dem 15. Jahrhundert an oft behandelt, aber einer Auflöſung deſſelben in ungeglühtem Weinſtein wird zuerſt im 17. Jahrhundert erwähnt. Mynſicht's Thesaurus et armamentarium medico-chymicum (1631) enthält die Vorſchrift, Weinſtein mit Crocus metallorum absinthiacus (dem ausgelaugten Product von dem Röſten des Schwefelantimons mit Wermuthſalz) und Kümmelwaſſer zu kochen, heiß zu filtriren und kryſtalliſiren zu laſſen. Glauber lehrte in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) die Darſtellung aus Spießglanzblumen oder Spießglanzglas und Weinſtein. Eine Menge von Vorſchlägen zur Darſtellung dieſes Arzneimittels wurde ſpäter noch bekannt gemacht, wobei die verſchiedenartigſten Antimonverbindungen angewandt wurden; ich kann auf eine Herzählung derſelben hier nicht eingehen. Die Beſtandtheile des Brechweinſteins, und daß dieſer ein Doppelſalz ſei, lehrte Bergman in ſeiner Dissertatio de tartaro antimoniato (1773) kennen; doch waren damals die verſchiedenen Oxydationsſtufen des Antimons noch zu wenig unterſchie- Weinſteinſaures Antimonoxyd-Kali.

den, als daß eine richtige Bestimmung derjenigen, welche im Brechweinstein enthalten ist, möglich gewesen wäre.

In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts führte sich der Gebrauch noch mehrerer anderer Arzneimittel ein, welche durch die Einwirkung des Weinsteins auf metallische Substanzen dargestellt wurden. Es mag unter diesen hier nur der eisenhaltige Weinstein, Tartarus chalybeatus, genannt werden, dessen Darstellung schon Angelus Sala in seiner Tartarologia lehrte.

Berthollet gab 1782 an, eine Lösung von Weinstein zersetze sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer beträchtlichen Quantität Oel. — Daß Weinsteinsäure, in Wasser gelöst und 6 Monate lang an einem warmen Orte aufbewahrt, sich in Essigsäure verwandle, gab Hermbstädt 1786 an.

Brenzweinsäure. Die Untersuchung der Veränderungen der Weinsäure durch Schmelzen gehört der neueren Zeit an; in Beziehung auf die Brenzweinsäure hingegen haben wir einiger früheren Beobachtungen zu erwähnen. Schon Raymund Lull, im 13. Jahrhundert, destillirte den Weinstein; in seinen Experimentis sagt er, man solle aus dem Weinstein durch starke Hitze alles Oel austreiben. Auf das geistige (saure) Product, welches sich dabei bildet, scheint man erst im 16. Jahrhundert geachtet zu haben, wo es als spiritus tartari, Weinsteingeist, bezeichnet wurde; Paracelsus empfahl es in seinem Tractat von natürlichen Dingen als Heilmittel, und es blieb dann stets beachtet. Um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, setzte man auch wohl dem Weinstein noch andere Substanzen zu; so empfahl Ludovici 1676 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, den Weinstein mit der Hälfte seines Gewichtes an Zucker gemischt zu destilliren. — Becher erklärte in seiner Physica subterranea (1669), die Destillationsproducte des Weinsteins seien denen der essigsauren Salze sehr ähnlich; seine Angaben sind indeß zu undeutlich, als daß man daraus folgern könnte, er habe die Brenzweinsäure für identisch mit der Essigsäure gehalten. N. Lemery erklärte in seinem Cours de chymie (1675), bei der Destillation des Weinsteins gehe ein Theil der Säure desselben mit über; er tadelt Diejenigen, welche den Weinsteingeist über kohlensauren Kalk rectificiren, und bemerkt, daß man auf diese Art nur das Phlegma erhalte und den eigentlichen Geist verliere. — Später wurde selten untersucht, welcher Art eigentlich die durch Destillation des Weinsteins erhaltene Säure sei; Fourcroy und Vauquelin sagen

in ihrer ſogleich zu erwähnenden Arbeit, Venel habe ſie für Salpeterſäure gehalten; Monnet glaubte in ſeinem Traité sur la dissolution des métaux (1775), ſie ſei Salzſäure. Die letztere Behauptung wurde ſogleich durch Guyton de Morveaux, Durande und Maret und durch Berthollet widerlegt; der Erſtere betrachtete 1786, in dem von ihm bearbeiteten chemiſchen Theile der Encyclopédie méthodique, jene Säure als eine eigenthümliche, die ſich von der Weinſteinſäure dadurch unterſcheide, daß ſie nicht kryſtalliſire und daß ſie mit Kalk ein auflösliches Salz bilde; er nannte ſie acide tartareux empyreumatique, welche Bezeichnung bei Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) in acide pyrotartareux verändert wurde. — Fourcroy und Vauquelin behaupteten 1800, dieſe Säure ſei unreine Eſſigſäure, was V. Roſe d. J. 1807 widerlegte, welcher die Eigenthümlichkeit der brenzlichen Weinſteinſäure, wie er ſie nannte, darthat. Fourcroy und Vauquelin traten nun ſelbſt dieſer Anſicht bei. Roſe machte bereits darauf aufmerkſam, daß ſich bei der Deſtillation des Weinſteins zwei verſchiedene Säuren zu bilden ſcheinen. Brenzweinſäure.

Die Traubenſäure wurde von einem Weinſäure-Fabrikanten, Keſtner zu Thann in den Vogeſen, entdeckt, und von John in Berlin zuerſt wiſſenſchaftlich unterſucht und in ſeinem »Handwörterbuch der Chemie« 1819 als »Säure aus den Vogheſen« beſchrieben. Zunächſt (1826) unterſuchten ſie Gay-Luſſac und Walchner; Erſterer fand, daß ſie faſt gleiche Sättigungscapacität wie die Weinſäure habe. L. Gmelin legte ihr 1829 den jetzt gebräuchlichen Namen Traubenſäure bei. Daß dieſe Säure dieſelbe Zuſammenſetzung wie die Weinſteinſäure hat und doch von ihr verſchieden iſt, fand Berzelius 1830; es gab dieſe Erkenntniß die nächſte Veranlaſſung zur Aufſtellung der Claſſe von Verbindungen, welche als iſomere bezeichnet werden (vergl. Theil II, Seite 410 f.). Traubenſäure.

In Beziehung auf die frühere Kenntniß der Säure in dem Sauerkleeſalz weiß ich nur anzuführen, daß die hier ſich zeigende Säure anfänglich mit Eſſigſäure, und das Salz, welches die ſie enthaltenden Pflanzen geben, lange mit Weinſtein verwechſelt wurden. Auf das Erſtere deuten die Be- Oxalſäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleeſalz.

Oxalsäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleesalz.

nennungen der Pflanzen hin, welche saures kleesaures Kali enthalten (acetosa, acetosella, welches Wortes letzter Theil sich in dem französischen oseille wieder findet); das Andere geht aus den Behauptungen der Chemiker seit dem Anfang des 17. Jahrhunderts hervor. So sagt Angelus Sala zu dieser Zeit in seiner Tartarologia, ein sehr saurer Weinstein könne aus dem Safte des Sauerampfers (acetosa) bereitet werden, indem man denselben mit Eiweiß kläre, filtrire und krystallisiren lasse. Später wird dieses Salzes öfter erwähnt; so in den Pariser Memoiren für 1668 von Duclos, welcher damals viel über die Zerlegung von Pflanzen arbeitete, 1675 von N. Lemery in seinem Cours de chymie, u. A., welche indeß wenig mehr anzugeben wußten, als daß es ein wesentliches Pflanzensalz sei. L. Lemery sagte 1721 in einer Abhandlung über die Analyse der Pflanzen, aus dem Sauerklee lasse sich ein wesentliches Pflanzensalz ausziehen, welches dem Weinstein vollkommen ähnlich sei; Boerhave erinnerte 1732 in den Elementis chemiae seine Zuhörer daran, daß er ihnen jährlich das Salz aus dem Sauerampfer, welches dem Weinstein so sehr ähnlich sei, bereitet habe, und er beschrieb in dem II. Theile dieses Lehrbuches, wo er die chemischen Operationen abhandelt, die Darstellung dieses Salzes ausführlich.

Einer genaueren chemischen Untersuchung unterwarf diese Substanz zuerst Fr. P. Savary, dessen Dissertatio de sale acetosellae 1773 erschien, aber wenig bekannt wurde. Er bestätigte den Alkaligehalt derselben, welchen vorher schon Marggraf (1764; vergl. Theil III, Seite 47 f.) erwiesen hatte; er unterwarf das Sauerkleesalz der Destillation, und stellte das neutrale und das vierfach oxalsaure Kali (durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der Auflösung des Sauerkleesalzes und krystallisiren lassen) dar. Seine Untersuchungen zeigten, daß hier ein Alkali mit einer Säure verbunden sei, aber die Natur der letzteren blieb unbestimmt. Die Eigenthümlichkeit derselben zeigte 1779 Wiegleb; er beschrieb die Reactionen derselben, und machte namentlich darauf aufmerksam, daß sie kalkhaltiges Wasser trübt. — Schon 1776 hatte Scheele durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker eine eigenthümliche Säure erhalten, welche Bergman genauer studirte und in seiner Dissertatio de acido sacchari (1776) beschrieb. Es wurde zwar weder hier, noch bei der späteren Herausgabe dieser Arbeit in Bergman's gesammelten Schriften, Scheele als der Entdecker genannt, aber schon seine Zeitgenossen bezeichneten diesen als solchen, und Gahn, welcher mit Bergman wie mit Scheele genau bekannt war,

Entdeckung der Oxalsäure.

verſicherte 1812 an Thomſon, daß dem wirklich ſo ſei. Bergman gab an, die kryſtalliſirte Säure liefere bei der Deſtillation Gas, welches zur Hälfte aus Luftſäure, zur Hälfte aus einer entzündlichen und mit blauer Farbe brennenden Luftart beſtehe; er bemerkte auch, daß ſich ein Theil der Säure ſublimirt. Er führte noch an, daß dieſe Säure ſich aus allen zuckerartigen Subſtanzen, aus Mehl, Gummi und anderen vegetabiliſchen Stoffen, mittelſt Salpeterſäure, darſtellen laſſe. Entdeckung der Oxalſäure.

Macquer verglich in ſeinem Dictionnaire de chymie, 1778, die kryſtalliſirte Zuckerſäure mit dem Sauerkleeſalz. Dieſe Vergleichung beruhte indeß nicht auf der Erkenntniß der Identität der erſteren mit der Säure in dem letzteren. Zuckerſäure und Kleeſäure wurden als zwei verſchiedene Subſtanzen betrachtet, und Bergman gab in ſeiner Unterſuchung de attractionibus electivis (1783) für jede eine beſondere Verwandtſchaftstabelle. Die Identität beider Säuren wurde durch Scheele 1784 dargethan. Zugleich zeigte er, daß in der Rhabarberwurzel oxalſaurer Kalk enthalten iſt (das Salz in dieſer Wurzel war ſchon früher wahrgenommen, und von Model 1774 irrthümlich für ſchwefelſauren Kalk gehalten worden); 1785 gab er an, wie oxalſaurer Kalk in Gewächſen zu erkennen ſei, und 1786 machte er viele Pflanzen namhaft, in welchen dieſes Salz (calx saccharata) enthalten ſei. —

Hinſichtlich der Entſtehung der Zuckerſäure hatten mehrere Chemiker (Bergman 1776, Macquer 1778 u. A.) zuerſt geglaubt, ſie ſei in dem Zucker ſchon fertig gebildet enthalten, und darin mit Phlogiſton oder mit einem öligen Beſtandtheile verbunden, welcher durch die Salpeterſäure zerſtört werde. Andere (z. B. Wiegleb 1784) hatten die Zuckerſäure für eine durch vegetabiliſche Stoffe oder durch die Aufnahme von Phlogiſton abgeänderte Salpeterſäure gehalten. Die letztere Anſicht war nicht mehr zu halten, ſobald die Identität der Zuckerſäure und der Oxalſäure nachgewieſen war. Die Antiphlogiſtiker glaubten zuerſt, dieſe Säure entſtehe aus dem Zucker einfach dadurch, daß dieſer Sauerſtoff aufnehme (vergl. Seite 267). — Die Oxalſäure wurde lange für eine dreifach zuſammengeſetzte Subſtanz gehalten; Berzelius, welcher 1814 zuerſt das atomiſtiſche Verhältniß kennen lehrte, in welchem hier Kohlenſtoff und Sauerſtoff vereinigt ſind, war damals noch der Anſicht, ein geringer Gehalt an Waſſerſtoff, welchen ihm die Analyſe ergab, gehöre weſentlich zu der Conſtitution jener Säure, wie ſie in den waſſerfreien Salzen enthalten ſei. Daß dieſe keinen Waſſerſtoff enthalten, nahm zuerſt Dulong 1815 an; als die näheren Beſtandtheile Anſichten über ihre Conſtitution.

Oxalsäure. Ansichten über ihre Constitution.

der wasserfreien oxalsauren Salze betrachtete er Kohlensäure und ein Metall (vergl. Theil III, Seite 21). Döbereiner zeigte 1816, daß in den wasserfreien oxalsauren Salzen kein Wasserstoff enthalten ist; er betrachtete die Säure, welche in diesen Salzen sich befindet, als aus Kohlensäure und Kohlenoxyd nach gleichen Mischungsgewichten zusammengesetzt. Die Abwesenheit des Wasserstoffs bewies endlich, 1821, noch bestimmter Berzelius.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure als Reagens auf Kalk vergl. Seite 48. — Daß sich an die Untersuchung der Verbindungen von Oxalsäure und Kali die erste hauptsächlichste Beweisführung für das Statthaben der multiplen Proportionen knüpfte, wurde schon im II. Theile, Seite 373, erwähnt.

Zuckersäure.

Nach der Entdeckung, daß die aus Zucker durch Salpetersäure sich bildende Säure mit der in dem Sauerkleesalz vorkommenden identisch ist, wurde diese Säure immer seltener als Zuckersäure, gewöhnlicher als Oxal- oder Kleesäure bezeichnet. Die Benennung Zuckersäure legte dagegen Heß 1837 einer anderen Säure bei, welche sich bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Zucker neben der Oxalsäure bildet. Daß hier noch eine andere Säure entsteht, hatte schon Scheele 1785 entdeckt, und diese für Aepfelsäure gehalten; Trommsdorff hatte dieselbe 1830 von der Aepfelsäure abweichend gefunden; Guerin-Varry hatte 1832 dasselbe behauptet und 1833 diese Säure als acide oxalhydrique benannt, weil sie als aus Oxalsäure und Wasserstoff bestehend angesehen werden könne; Erdmann hatte sie 1836 für isomer mit der Weinsteinsäure gehalten und Metaweinsäure genannt.

Als gefunden worden war, daß Salpetersäure mit Zucker eine eigenthümliche Säure bildet, versuchte man bald, auch andere Substanzen auf diese Art zu behandeln. Von den organischen Säuren, die zunächst nach der Kleesäure als die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erkannt wurden, wollen wir hier der Schleimsäure, der Kampfersäure und der Korksäure erwähnen.

Schleimsäure.

Scheele publicirte in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1780 eine Untersuchung des Milchzuckers, worin er auch die Einwirkung

der Salpeterſäure auf dieſe Subſtanz beſchreibt; er fand, daß ſich dabei Zuckerſäure (Kleeſäure) und ein weißes ſchwerlösliches Pulver bilden, welches letztere er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er bezeichnete dieſelbe als acidum sacchari lactis oder acidum galactosaccharinum (im Franzöſiſchen wurde ſie hiernach acide saccho-lactique oder abgekürzt saclactique genannt). — Ehe Scheele's Entdeckung in Deutſchland bekannt wurde, veröffentlichte auch Hermbſtädt (1782) eine Unterſuchung des Milchzuckers; auch er fand als Reſultate der Einwirkung der Salpeterſäure Zuckerſäure und einen ſchwerlöslichen Körper, hielt aber dieſen letzteren, welchen er kalkhaltig erhielt, für zuckerſauren Kalk. Milchzucker, meinte er, ſei ein Salz, welches aus Zuckerſäure, Kalkerde und Phlogiſton beſtehe; ein Theil der Säure ſei mit Kalk zu dem ſchwerlöslichen Körper, der größere Theil aber mit Phlogiſton zu einer zuckerähnlichen Subſtanz verbunden; Salpeterſäure zerlege die letztere Subſtanz, und ſcheide den erſteren Körper aus. — Hermbſtädt vertheidigte noch nach dem Bekanntwerden von Scheele's Arbeit (1784) dieſe Anſicht, ohne übrigens die Zuſtimmung der Chemiker zu erhalten. — Scheele fand 1785, daß auch Traganthgummi mit Salpeterſäure ſolche Milchzuckerſäure giebt; Fourcroy nannte dieſelbe, weil ſie überhaupt aus Pflanzenſchleimen dargeſtellt werden könne, Schleimſäure (acide muqueux). Schleimſäure.

Scheele hatte ſchon 1780, und Hermbſtädt 1784, die Bildung eines ſauren Sublimats bei der trocknen Deſtillation der Schleimſäure wahrgenommen, und Erſterer verglich ihn dem Geruche nach mit einer Miſchung von Bernſtein- und Benzoëſäure. Trommsdorff behauptete 1808, bei der Deſtillation von Schleimſäure bilde ſich Eſſigſäure und brenzliche Weinſteinſäure, und zugleich ſublimire Bernſteinſäure (er zeigte damals auch, daß die Schleimſäure keinen Stickſtoff enthalte, was bisher meiſtens angenommen worden war). Die Eigenthümlichkeit der Brenzſchleimſäure erwies Houtou-Labillardière 1818. Brenzſchleimſäure.

Schon Libavius ſpricht in ſeiner Alchymia (1595) von der Auflöſung des Kamphers *) in Salpeterſäure. Um oleum caphurae (ſtatt Kampherſäure.

*) Des Kamphers ſoll zuerſt Aetius, gegen das Ende des 5. Jahrhunderts, erwähnen. Lange Zeit waren die Anſichten über den Urſprung und die Natur deſſelben ſehr irrig. Noch Agricola hielt ihn in ſeiner Abhandlung de

Kampherſäure. camphorae) zu bereiten, giebt er unter anderen folgende Vorſchrift: Nonnulli affundunt (caphurae) aquam fortem, et in arena calida modice calefaciunt, donec solvatur, et innatet caphura, separatur destillatione per retortam congruo calore. Separatur perfunditum vini spiritu vel aceto. Digeritur in balneo. Tandem destillatur. Solet autem hoc tandem iterum coire. Pro forti aqua interdum acetum destillatum aut vini alcool sumitur, et post digestionem in fimo fit destillatio. Daß der Kampher in dieſem Präparat, welches oft als Libav's Kampheröl bezeichnet wurde, unverändert durch die Salpeterſäure aufgelöſt ſei, bewies ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) durch die Beobachtung, daß Waſſer den Kampher unverändert wieder daraus abſcheide. — Koſegarten, deſſen Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt 1785 erſchien, verſuchte den Kampher durch wiederholte Behandlung mit Salpeterſäure möglichſt zu dephlogiſtiſiren, und erhielt ſo eine Säure, welche er zwar der Oxalſäure ähnlich fand, aber doch für eine eigenthümliche hielt. Dörrfurt erklärte in ſeiner »Abhandlung über den Kampher« (1793) dieſe Säure für Benzoëſäure; Bouillon-Lagrange*), welcher dieſen Gegenſtand 1797 gemeinſchaftlich mit Vauquelin bearbeitete, hielt ſie indeß für eigenthümlich, und dies bewies auch Bucholz 1809.

Korkſäure. Die Korkſäure entdeckte Brugnatelli 1787; den damaligen Anſichten gemäß glaubte er, ſie präexiſtire ſchon im Kork und dieſer beſtehe aus jener

---

natura eorum quae effluunt ex terra für ein ſublimirtes Erdharz; er ſagt, bei Reggio entſpringen warme Quellen, deren Waſſer nach Kampher rieche: olent enim praestantissimum bitumen, quod ardore ignis sublevatum camphoram Arabes appellant. Dieſelbe Anſicht ſpricht er in ſeiner Schrift de natura fossilium aus: Daß der Kampher von derſelben Art ſei, wie Erdharz und Erdöl, ſei höchſt wahrſcheinlich, und aus ſolchen Naturproducten werde auch wohl der Kampher durch Sublimation erhalten; der Behauptung Einiger, daß derſelbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes ſei, widerſprechen die Nachrichten, daß zu ſeiner Darſtellung Wärme angewandt werde, denn mittelſt dieſer ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Beſtandtheile, ſondern aus den Foſſilien. — Daß der Kampher ſich in ſtarker Schwefelſäure mit bräunlichrother Farbe auflöſt, bemerkte Boyle, in einem Anhang zu ſeinen Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681). —

*) E. J. B. Bouillon-Lagrange, 1764 geboren, wurde 1786 Apotheker zu Paris. Fourcroy übertrug ihm 1788 einen Theil ſeiner Vorleſungen an

eigenthümlichen Säure, Phlogiſton und ſehr weniger Erde, welche letztere Beſtandtheile, unter Ausſcheidung der Korkſäure, durch Salpeterſäure entfernt werden können. Die Eigenthümlichkeit dieſer Säure wurde zunächſt durch Bouillon-Lagrange 1797 beſtätigt, welcher auch die Sublimirbarkeit derſelben entdeckte. Korkſäure.

Früher ſchon, ehe man ſolche organiſche Säuren mittelſt Salpeterſäure darzuſtellen gelernt hatte, waren einige andere durch die trockne Deſtillation organiſcher Subſtanzen bereitet worden. Dahin gehören namentlich die Benzoë- und die Bernſteinſäure.

Die trockne Deſtillation des Benzoëharzes wurde ſchon in dem 16. Jahrhundert verſucht; die Ausſagen jener Zeit erwähnen eines butterartigen Körpers, welcher dabei übergehe, aber ſie ſind zu unbeſtimmt, als daß ſich entſcheiden ließe, ob jene Bezeichnung auf die in der Wärme dem Fett gleichende Benzoëſäure, oder auf das bei der Deſtillation übergehende Oel, oder auf beides zuſammen geht. Hieronymus Roſello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk de secretis veröffentlichte, erwähnt darin ſchon der Benzoëbutter. Libavius beſchreibt in ſeiner Alchymia (1595), wie Laser vel Benzoin zur Erlangung eines dicken Oeles deſtillirt werde; bei ſchwächerem Feuer gehe Waſſer, bei etwas ſtärkerem Oel über, ultimo exit instar mannae, gummi. Vigenère*), deſſen Traité du feu et du sel erſt nach dem Tode des Verfaſſers (1608) erſchien, erwähnt darin deutlicher der kryſtalliniſch ſublimirten Benzoëſäure; Benzoeſäure.

---

dem Athenäum. Später wurde er Feldapotheker Napoleon's, dann Profeſſor und endlich Director an der Ecole de pharmacie. Er ſtarb 1844. — Seine erſten Schriften betrafen hauptſächlich die Pharmacie; 1796—1797 erſchien »Vollſtändige Apothekerwiſſenſchaft, aus dem Franzöſiſchen überſetzt« (4 Bde.); 1802 ſein Manuel du Pharmacien (deutſche Ueberſetzung 1802). Sein Manuel d'un cours de chimie erſchien 1799 (2 Thle.; deutſche Ueberſetzung 1801—1803); ſein Tableau réunissant les propriétés physiques et chymiques des corps 1799.

*) Blaiſe de Vigenère war 1522 zu St. Pourçain im Bourbonnais geboren; er war Secretair bei mehreren hohen Perſonen, dem Ritter Bayard, dem Herzog von Nevers und Heinrich III. von Frankreich; er ſtarb zu Paris 1596.

Benzoesäure. man soll zerkleinertes Benzoëharz mit Weingeist in eine Retorte thun, und diesen bei gelindem Feuer überziehen; puis augmentant le feu par ses degrez, apparoistront infinies petites aiguilles et filamens, telles qu'ès dissolutions de plomb et de l'argent vif; diese Nadeln solle man bald herausnehmen, weil sie sonst (bei zunehmender Hitze) wie Markfett (moëlle) schmelzen. Zu derselben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in seiner Pharmacopoea die Benzoëblumen aus Benzoëharz entweder mit einem Zusatze von Sand in einer Glasretorte, oder ohne diesen Zusatz in einem irdenen Gefäße, auf welches ein Hut von Fließpapier gebunden werden solle, zu sublimiren. Auf nassem Wege stellte die Säure aus dem Benzoëharz zuerst Ehrenfried Hagendorn, Arzt zu Görlitz, dar; wie er in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1671 berichtet, hatte er das Harz in Weingeist gelöst und mit Wasser niedergeschlagen, um das damals als Cosmeticum beliebte Magisterium benzoës (sonst auch lac virginis genannt; vergl. Seite 342) darzustellen; aus der abgegossenen wässerig-spirituösen Flüssigkeit krystallisirte nach einiger Zeit ein Salz, was er nach Geschmack und Geruch mit den Benzoëblumen identisch fand. — Daß die Benzoëblumen saurer Natur sind, bemerkte schon N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675; les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable); deutlicher ging dies aus den Versuchen von Scheele hervor (welcher in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1775 die Benzoësäure aus dem Harze mittelst Kalkwasser auszuziehen und dann durch Salzsäure abzuscheiden lehrte), und bestimmt erwies es Lichtenstein 1782.

Auf das Vorkommen der Benzoësäure in anderen Substanzen, als dem Benzoëharze, wurde schon von dem Anfange des vorigen Jahrhunderts an geachtet. J. C. Lehmann berichtete 1709 in seiner Dissertatio de balsamo peruviano, bei der Zerlegung desselben Blumen erhalten zu haben, welche sich den Benzoëblumen ähnlich verhielten. — H. M. Rouelle hatte schon 1776 behauptet, daß in dem Harne der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten sei; Scheele gab 1785 an, aus dem seifenhaften Auszuge des Harns (wie er den Extract nannte, welchen er durch Behandlung von abgedampftem Harne mit Weingeist dargestellt hatte) mittelst Salpetersäure einen Körper erhalten zu haben, welcher in jeder Beziehung mit der Benzoësäure übereingekommen sei, und Fourcroy und Vauquelin suchten 1797 zu zeigen, daß der Harn der grasfressenden Vierfüßler Benzoësäure enthalte. Dies wurde allgemein angenommen, bis

Liebig 1829 zeigte, daß hier eine ſtickſtoffhaltige Säure mit Benzoëſäure verwechſelt worden war; er unterſchied damals die Hippurſäure von der Benzoëſäure.

Agricola ſpricht bereits in ſeiner Abhandlung de natura fossilium (1550) von der ſalzartigen Subſtanz, welche durch Deſtillation des Bernſteins erhalten werden kann. Von dem letzteren Körper, welcher von den Arabern auch mit dem perſiſchen Namen carabe bezeichnet werde (dieſe Benennung kommt auch oft noch bei ſpäteren, namentlich franzöſiſchen Schriftſtellern vor), ſagt er, er ſei ſicher ein Erdharz; dieſes beweiſe Mehreres, indicat etiam artificiosa illa coquendi ratio (die Deſtillation), qua vertitur partim in oleum sui coloris; partim in bitumen nigrum, quod attritu fit purpureum, quodque adeo simile est in Judaea nato (dem Judenpech oder Aſphalt), ut ab eo distingui non possit; partim in cinerem nigrum; partim denique in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis. Libavius ſagt über dieſen Gegenſtand in ſeiner Alchymia (1595): Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur; und wo er von der Bereitung des Bernſteinöles ſpricht: summo alembici sal crystalli instar adhaeret. Auch Oswald Croll erwähnt in ſeiner Basilica chymica (1608) des Bernſteinſalzes, und allen Späteren iſt es wohl bekannt. Bernſteinſäure.

Die früheren Anſichten über dieſen Körper waren ſich ſehr widerſprechend. Mehrere Chemiker glaubten, er ſei ein flüchtiges Alkali, welches ja aus vielen organiſchen Körpern durch die Hitze ausgetrieben werde; ſo namentlich Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663). Andere meinten, jene Subſtanz ſei vorzugsweiſe ſchwefelhaltig; ſo z. B. Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675). Doch erkannte ſchon N. Lemery die Natur derſelben richtig; in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt er: J'ay reconnu que ce sel est acide, et semblable à celuy des plantes, qu'on appelle essentiel. Daß das Bernſteinſalz eine Säure ſei, bewieſen dann auch Barchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), Boulduc (1699 vor der Pariſer Akademie) und Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732). Der Letztere (etwas inconſequent, vergl. Seite 348) meinte ſogar, das Bernſteinſalz könne man wohl das einzige feſte ſaure Salz (Säure) nennen, da der Weinſtein zwar auch feſt und ſauer, aber für ein Salz doch faſt zu unlöslich in Waſſer ſei.

Bernsteinsäure. Die Nachfolger Lemery's stimmten diesem indeß nicht darin bei, das Bernsteinsalz für eine ähnliche Säure, wie die vegetabilischen, zu halten. Fr. Hoffmann — welcher in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Ansicht aussprach, der Bernstein könne wohl einen solchen Ursprung haben, daß Steinöl in vitriolische Gänge eingedrungen, und durch die hier vorgefundene Säure zu einem Harz verdickt worden sei — deutete darauf hin, das Bernsteinsalz möge wohl im Wesentlichen Vitriolsäure sein; dasselbe behauptete Neumann in seiner Chymia medica dogmatico-experimentalis. Bourdelin behauptete dagegen in den Memoiren der Pariser Akademie für 1742, das Bernsteinsalz enthalte Salzsäure, denn mit (unreinem) Salpeter verpufft gebe es regenerirtes Kochsalz, Schwefelsäure entwickle hieraus Salzsäure, und die Auflösung präcipitire die Queckſilber- und Silberſolution. Wie Pott anführt, gab es damals noch Andere, welche die Säure des Bernsteinsalzes für Salpetersäure hielten; er selbst aber zeigte in den Schriften der Berliner Akademie für 1753, daß alle diese Ansichten irrig seien, und daß die Bernsteinsäure eine eigenthümliche sei, welche am meisten Analogie mit den Pflanzensäuren habe. Es bestätigten dies die ausführlicheren Untersuchungen, welche J. G. Stockar von Neuforn aus Schaffhausen 1760 in seiner Dissertatio de succino veröffentlichte. Sofort hielt man die Bernsteinsäure für einen der näheren Bestandtheile des Bernsteins, welchen Bergman in seiner Sciagraphia (1782) als petroleum acido succini adunatum definirte.

Ameisensäure. Schon im 16. Jahrhundert hatte Brunfels, im Anfange des 17. Bauhin u. A. wahrgenommen, daß aus den Ameisenhaufen ein saurer Dunst aufsteigt, und daß blaue Pflanzenfarben darin roth werden. Die Säure, welche diese Erscheinungen hervorbringt, gewann zuerst durch Destillation der Engländer John Wray, dessen Versuche in den Philosophical Transactions für 1670 beschrieben sind; er verglich diese Säure bereits mit dem Essig, und fand, daß sie mit Blei eine Art Bleizucker und mit Eisen eine adstringirend schmeckende Flüssigkeit bilde. (Um dieselbe Zeit soll ein Deutscher, Samuel Fischer, die Ameisensäure durch Destillation dargestellt haben; genauere Auskunft über diese Angabe habe ich mir nicht ver-

ſchaffen können). Wray's Beobachtungen wurden beſtätigt durch Urban Hiärne, deſſen Acta et tentamina chymica in laboratorio Holmiensi peracta (1712) eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand enthalten; Hiärne zeigte den ſauren Charakter der durch Deſtillation der Ameiſen zu erhaltenden Flüſſigkeit auch dadurch, daß ſie aus Schwefelleber Schwefel niederſchlage. Auch Homberg ſagt in einer Abhandlung über die Säure im Blut und in den übrigen Theilen der Thiere (in den Pariſer Memoiren für 1712), kein Thier gebe bei der Deſtillation ſo viel Säure, als die Ameiſen; er habe bei der Deſtillation eine ſo ſtarke Säure erhalten, daß ſie wie Weineſſig geſchmeckt habe. Marggraf veröffentlichte eine Unterſuchung der Ameiſenſäure in den Schriften der Berliner Akademie für 1749; er ermittelte, daß ſie ſalpeterſaures Silber, Blei oder Queckſilber und ſalzſauren Kalk nicht fälle, und alſo weder Vitriol- noch Salzſäure ſein könne; den Silberkalk löſe ſie auf, mit Queckſilberkalk digerirt reducire ſie dieſen. Verſchiedene ameiſenſaure Salze ſtellte er dar, und ſchloß, dieſe Säure ſei der Eſſigſäure zwar ſehr ähnlich, aber doch in manchen Stücken davon verſchieden. Die Ameiſenſäure wurde nun meiſt als eine eigenthümliche anerkannt, beſonders nachdem Arvidſon und Oehrn in einer Dissertatio de acido formicarum (1777) ſie und ihre Salze genauer unterſucht hatten. Andere Chemiker, namentlich Fourcroy und Vauquelin 1802, behaupteten, die Ameiſenſäure ſei nur ein Gemiſch aus Eſſigſäure und Aepfelſäure, was Suerſen 1805 und Gehlen*) 1812 widerlegten. Ameiſenſäure.

Die künſtliche Bildung von Ameiſenſäure aus anderen organiſchen

---

*) Adolph Ferdinand Gehlen war geboren zu Bütow in Pommern 1775. Er beſtimmte ſich dem Apothekerſtande, und ſtudirte längere Zeit in Königsberg, wo er als Doctor der Medicin promovirte. Von da ging er nach Berlin, wo er einige Zeit unter Klaproth arbeitete, und habilitirte ſich dann als Lehrer der Chemie in Halle. 1807 folgte er einem Rufe als Mitglied der Akademie nach München, wo er 1815 an einer Vergiftung durch Arſenikwaſſerſtoffgas ſtarb. — Er war Herausgeber des »neuen allgemeinen Journals der Chemie« (1803 bis 1805; 6 Bde.) und des »Journals für die Chemie und Phyſik« (1806 bis 1810; 9 Bände), einzelner Jahrgänge des Berliniſchen Jahrbuchs der Pharmacie, und des erſten Bandes des Repertoriums für die Pharmacie, welches Buchner ſeitdem fortſetzte. Von ihm erſchien u. a. eine »Faßliche Anleitung zu der Erzeugung und Gewinnung des Salpeters (1812; zweite Auflage 1815); 1806 eine Ueberſetzung von Berthollet's Elémens de l'art de teinture; und 1815 überſetzte er Berzelius' »Verſuch, — — ein Syſtem der Mineralogie zu begründen«.

Ameisensäure. Substanzen war schon im vorigen Jahrhundert mehrmals ausgeführt worden, aber die entstehende Säure hatte man immer für Essigsäure gehalten. Scheele berichtete in seiner Untersuchung des Braunsteins (1774), dieser Körper gebe mit Zucker oder Gummi und Schwefelsäure erwärmt zur Entwicklung eines stechenden Dunstes Anlaß, welcher in einer Vorlage aufgefangen sich als wahrer Essig erweise; durch Erhitzen von Schwefelsäure, Zucker und Braunstein könne man reine Essigsäure darstellen. Von der Einwirkung der Weinsteinsäure auf den Braunstein sagte Scheele hier nur, es finde dabei ein starkes Aufbrausen Statt; Westrumb gab aber in seinen »Physikalisch-chemischen Abhandlungen« (1785) an, aus Weinsteinsäure könne man durch Dephlogistisirung mit Braunstein Essigsäure scheiden. Daß sich hier Ameisensäure bildet, entdeckte Döbereiner 1822, und gab Anweisung, wie diese Säure künstlich zu erhalten sei.

Milchsäure. Scheele entdeckte in der sauer gewordenen Milch eine besondere Säure, welche als acidum lactis oder galacticum, Milchsäure, bezeichnet wurde; er beschrieb ihre Eigenschaften in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1780. Diese Säure wurde von Anfang an häufig als mit anderen Säuren nahe übereinkommend betrachtet; Scheele machte sogleich auf ihre große Aehnlichkeit mit der Essigsäure aufmerksam; später, nach der Entdeckung der Aepfelsäure, hielt er die Milchsäure für mit dieser nahe übereinstimmend, und nur die Eigenschaften des Kalksalzes seien bei beiden verschieden. Die Eigenthümlichkeit der Milchsäure wurde jedoch anerkannt, bis Bouillon-Lagrange 1804 und Fourcroy und Vauquelin 1806 behaupteten, sie sei nur Essigsäure, welche mit thierischer Materie verbunden sei. Es wurde dies von vielen Chemikern angenommen, von anderen bestritten. Berzelius vertheidigte die Eigenthümlichkeit der Milchsäure, welche er 1808 in der Flüssigkeit der Muskeln entdeckte und später (1813) in noch mehreren thierischen Flüssigkeiten nachwies; 1822 neigte zwar auch er zu der Ansicht hin, die Milchsäure sei eine Verbindung von Essigsäure und thierischer Materie, 1827 aber sprach er sich gegen L. Gmelin dafür aus, die Milchsäure sei für eine eigenthümliche Säure zu halten, wenn auch als ihre näheren Bestandtheile Essigsäure und thierischer Stoff erwiesen werden sollten, da ja der letztere jedenfalls mit der ersteren in die Zusammensetzung der milchsauren Salze eingehe. Daß die Milchsäure eine besondere Säure sei, zeigte die Analyse derselben von Mitscherlich und Liebig

(1832); ein damit übereinſtimmendes Reſultat erhielten Pelouze und J. Gay-Luſſac 1833, welche auch die Identität zwiſchen der Milchſäure und der ſogenannten Nancyſäure beſtätigten. Braconnot zu Nancy hatte nämlich 1813, wo die Exiſtenz einer eigenthümlichen Milchſäure von vielen Chemikern als widerlegt betrachtet wurde, bemerkt, daß Reis mit Waſſer, Runkelrübenſaft und ähnliche Körper unter Bildung einer beſonderen Säure ſauer werden, welche er nach ſeinem Wohnort als acide nanceique bezeichnete; daß dieſe Säure Milchſäure ſei, erkannte A. Vogel in München 1818. Milchſäure.

Ueber die Säure des Citronenſaftes, auf welche man ſchon ſehr frühe achten mußte, iſt mir erſt aus dem 13. Jahrhundert eine Erwähnung von Seiten eines Chemikers bekannt; Vincentius Bellovacenſis ſagt in dem Speculum naturale: Solutiva corporum multa sunt, ut aqua limonum, vel pomorum citrinorum, quae dicuntur melangoli, vel arangii, distillata per filtrum. In ähnlicher Weiſe, die Säure auch nur nach ihrer auflöſenden Wirkung betrachtend, ſagt auch noch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732), es gebe ſehr ſtarke vegetabiliſche Säuren, quum succus recens aurantii, citrei limonii, plumbum, stannum, cuprum, ferrum dissolvat, satisque fortiter calcinare queat, aeque quam fossilia acida. — Die Citronenſäure wurde mit anderen vegetabiliſchen Säuren verwechſelt; N. Lemery hielt ſie für Weinſtein, und meinte, bei der Bereitung des Extrait de Mars aperitif aus Eiſenroſt, Waſſer, Moſt und Citronenſaft wirken les sucs tartareux du raisin et des limons; Stahl hielt ſie für Eſſigſäure. Daß ſie hiervon verſchieden ſei, zeigte Retzius in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1776; er gab hier eine Unterſuchung der Säuren in den Tamarinden und in dem Citronenſaft; von beiden ſtellte er das Kalkſalz dar, und ſchied aus dem mit Tamarinden bereiteten durch Schwefelſäure eine kryſtalliſirbare Säure, die er als identiſch mit der Weinſteinſäure betrachtete; die Säure aus dem Citronenſaft iſolirte er nicht, gab aber an, ſie unterſcheide ſich von der Weinſteinſäure dadurch, daß ſie nicht ein im Waſſer ſchwerlösliches Kaliſalz bilde, und von der Eſſigſäure darin, daß ihr Bleiſalz in Waſſer unlöslich ſei. Die kryſtalliſirte Citronenſäure und ihre Darſtellung beſchrieb zuerſt Scheele 1784. Citronenſäure.

Den Saft von ſauren Birnen betrachtete bereits Geber (vergl. Seite 331) als eine Säure oder auflöſende Flüſſigkeit. Der auflöſenden Kraft, Aepfelſäure.

Aepfelsäure. welche der Aepfelsaft auf Metalle hat, bediente man sich schon im 16. Jahrhundert zur Darstellung von Arzneimitteln; Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595) die Methode, Extracte zu bereiten, indem man die zu extrahirenden Körper in ausgehöhlte Aepfel bringe, und die Tinctura Martis pomata ist seit jener Zeit bekannt. Libavius spricht auch in der angeführten Schrift von dem Saft, welchen die »baccae ericae bacciferae (Mehlbeer vocant Germani)« geben; succus evadit ruber, et acidum quid sapit. — Daß der Aepfelsaft mit Natron ein eigenthümliches Salz bilde, berichtete Donald Monro in den Philosophical Transactions für 1767. Scheele zeigte 1785, daß der Saft der Rauchbeeren (ribes grossularia) neben Citronensäure eine andere Säure enthalte, welche ein im Wasser löslicheres Kalksalz, als die erstere Säure, bilde, und welche sich in dem Saft der sauren Aepfel reichlich finde, weshalb er sie Aepfelsäure nannte. Er zeigte ihren Unterschied von der Citronensäure, und bestimmte für viele Pflanzen, ob sie eine oder beide Säuren enthalten. — Zunächst untersuchte sie vorzüglich Vauquelin (vergl. Theil I, Seite 353), dessen Beobachtungen wesentlich dazu beitrugen, die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure anerkennen zu lassen; Bouillon-Lagrange und A. Vogel behaupteten dagegen 1807, die Aepfelsäure sei nur eine Mischung von Essigsäure und Extractivstoff. — Daß die Säure, welche Donovan 1815 aus den Vogelbeeren erhalten, und als eine eigenthümliche Vogelbeersäure (acide sorbique) genannt hatte, reinere Aepfelsäure sei, zeigte Braconnot 1818.

Gallussäure. Die Alten*) kannten die Eigenschaft des Saftes der Gall- und Granatäpfel, mit gewissen (eisenhaltigen) Substanzen eine schwarze Färbung zu geben, und bedienten sich derselben als einer Reaction zur chemischen Prüfung (vergl. Theil II, Seite 51). Daß Galläpfelsaft mit eisenhaltigen Substanzen schwarze Färbung giebt, wußte Paracelsus; daß der Saft von Eichen, Erlen, Galläpfeln u. a. sowohl eisenhaltige, wie kupferhaltige Lösungen dunkel färbt, Libavius um 1600 (vergl. Theil II, Seite 56); daß Galläpfeltinctur überhaupt die verschiedenen Metalle mit

*) Des Leders wird in den Schriften der Alten so oft erwähnt, daß an ihrer Bekanntschaft mit diesem Product nicht gezweifelt werden kann. Doch ist mir keine nähere Angabe über die von den Alten befolgte Methode, zu gerben, oder über die Substanzen, welche hierzu besonders brauchbar sind, bekannt.

verſchiedener Farbe niederſchlägt, Tachenius 1666 (vergl. Theil II, Seite 57). Daß viele Pflanzen den Stoff in ſich ſchließen, welcher Eiſenlöſung ſchwärzt, wurde beſonders gegen das Ende des 17. und den Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Tachenius kannte bereits mehrere ſolcher Pflanzen (vergl. weiter unten); Boyle nennt in ſeinen Memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685) in dieſer Beziehung Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, getrocknete Roſen, Myrobalanen, Blauholz und andere adſtringirende Pflanzen, Fr. Hoffmann ſagt in ſeiner Schrift de elementis aquarum mineralium recte dijudicandis et examinandis, daſſelbe, wie Galläpfel, leiſten in Rückſicht auf das Schwärzen eiſenhaltiger Waſſer auch folia quercus, flores balaustiorum, cortices granatorum, extractum herbae thee et tormentillae. Gallusſäure.

Obgleich ſchon Geber den Granatäpfelſaft zu den Säuren gerechnet zu haben ſcheint (vergl. Seite 331), waltete doch lange die Anſicht vor, der Galläpfelſaft ſchlage durch einen Gehalt an Alkali das Eiſen und andere Metalle nieder. So meinte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666), indem er die Wirkung anderer adſtringirender Pflanzen mit der der Galläpfel verglich: Simili alcali volatili, et occulto, abundant quam plurima vegetabilia, ut sempervivum majus, salvia, granatorum cortices, quae omnia (mit ſchwefelſaurem Eiſen zuſammengebracht) vitrioli acidum absumunt et colcothar dejiciunt plus minus nigrum. Aehnlicher Anſicht war L. Lemery in einer Abhandlung, welche in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1707 ſteht, und über die Vitriolarten und die Entſtehung der Dinte handelt; auch er meinte, die Galläpfel ſeien abſorbirender (alkaliſcher Natur), und deshalb werde durch ſie das Eiſen aus ſeiner Löſung ausgefällt, und ſei dann darin mit ſeiner natürlichen, das ſei der ſchwarzen, Farbe enthalten. Daß die Galläpfel als abſorbirende Subſtanz wirken, laſſe ſich daraus erweiſen, daß ſie zu Metalllöſungen geſetzt dieſe ebenſo niederſchlagen, wie Weinſteinſalz, Salmiakgeiſt, Kalkwaſſer u. dergl. Dieſe letzteren Subſtanzen fällen nach Lemery das Eiſen deshalb nicht ſchwarz, weil ſie des ſchwefeligen Beſtandtheiles entbehren, welcher in den Galläpfeln enthalten ſei, und ohne welchen ein abſorbirender Stoff die Säure den Zwiſchenräumen des Eiſens nicht vollſtändig entziehen könne; Beweis dafür ſei, daß jene abſorbirenden Körper mit Schwefel verbunden (Kali- oder Kalkſchwefelleber) den Eiſenvitriol wirklich ſchwarz fällen. — Dieſer Meinung entgegen vermuthete zuerſt Bergman in ſeinen Anmerkungen zu

Gallusſäure. Scheffer's Vorleſungen (1775), in den adſtringirenden Subſtanzen möge eine vegetabiliſche Säure enthalten ſein, und Morveau, Maret und Durande gaben wirklich in den von ihnen (1777) herausgegebenen Elemens de chymie an, bei der trocknen Deſtillation von Galläpfeln ſublimire ein Körper, welcher die Eiſenauflöſungen ſchwärze, und ſich als eine wahre Säure erweiſe. Retzius ſuchte dann (Prolegomena in pharmacologiam regni vegetabilis; 1783) dieſe Säure auf die Art reiner zu erhalten, daß er den abgedampften Galläpfelextract mit kaltem Waſſer behandelte; der Auszug brauſe nun mit kohlenſauren Alkalien, und zeige die Eigenſchaften einer Säure. 1786 gab endlich Scheele die Methode an, den wäſſerigen Extract der Galläpfel der Luft auszuſetzen, und aus dem ſich bildenden Bodenſatz durch Umkryſtalliſiren die reinere Gallusſäure darzuſtellen. — Auch die Eigenthümlichkeit dieſer Säure bezweifelte Bouillon-Lagrange 1806, und hielt es für wahrſcheinlich, daß dieſelbe aus Eſſigſäure, Gerbeſtoff und Extractivſtoff beſtehe.

Scheele machte ſchon darauf aufmerkſam, daß die Gallusſäure bei der trocknen Deſtillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eiſenvitriol niederſchlage; er berichtet dieſen letzteren Umſtand als etwas Merkwürdiges, und ſcheint alſo den Sublimat nicht für eigentliche Gallusſäure gehalten zu haben. Dies ſchloſſen auch nach Scheele's Verſuchen mehrere andere Chemiker; ſo Berthollet in ſeiner Statique chimique (1803). Andere hielten die ſublimirte Säure für reine Gallusſäure; ſo Fourcroy ſchon 1794 in ſeinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie, und die meiſten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerſt die quantitative Zuſammenſetzung der Gallusſäure zu beſtimmen ſuchte. Einen Unterſchied zwiſchen der ſublimirten und der eigentlichen Gallusſäure fand Braconnot 1831, was Pelouze 1833 beſtätigte.

Gerbeſäure. Die (zuerſt als Tannin oder Gerbeſtoff benannte) Gerbeſäure unterſchieden Deyeux (1793) und beſtimmter Seguin (1795) als einen eigenthümlichen Körper.

Honigſtein-ſäure. Eines als Honigſtein bezeichneten Minerals wird ſchon in mineralogiſchen Schriften des 16. Jahrhunderts erwähnt; »Melitites, Honigſtein« nennt Agricola in dem worterklärenden Regiſter zu ſeinen mineralogiſchen Werken; in ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er davon: ex saxo calcis oritur gypsum, melitites, galactites, aliique lapides,

und in ſeiner Abhandlung de natura fossilium: ex saxis calcis, sed cinereis, gignitur galactites et melitites; quorum uterque cinereus est; uterque cotibus attritus reddit lacteum succum, ex quo galactites nomen invenit; utriusque succus est dulcis, verum dulcior melititae, atque iccirco a melle propter similitudinem saporis est appellatus. — Das hier als Honigſtein benannte Mineral war alſo offenbar ein ganz anderes, als das jetzt ſo bezeichnete; das letztere wurde erſt gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zu Artern in Thüringen aufgefunden, und von Werner als eigenthümlich bekannt gemacht und benannt. — Den eigenthümlichen Honigſtein unterſuchten zuerſt Abich und Lampadius 1797; der Erſtere glaubte darin Kohlenſäure, Thonerde und Waſſer mit etwas Benzoëſäure und Eiſenoxyd zu finden, der Letztere ſehr viel (über 85 Procent) Kohlenſtoff nebſt Thonerde, Kieſelerde und Waſſer. Klaproth entdeckte 1799, daß der Honigſtein das Alaunerdeſalz einer eigenthümlichen Säure ſei, welche den vegetabiliſchen Säuren nahe komme. Honigſteinſäure.

Die Unterſuchung des Berlinerblaus bildete den Ausgangspunkt zur Erkenntniß der Blauſäure und des Cyans und ſeiner Verbindungen. Blauſäure, Cyan.

Von der Entdeckung des Berlinerblaus gaben zuerſt die Miscellanea Berolinensia 1710 Nachricht. Die hier mitgetheilte kurze notitia coerulei Berolinensis nuper inventi beſpricht zuerſt, daß man bisher nur ſchlechte oder ſehr theure blaue Farben beſeſſen habe; vor einigen Jahren ſei aber das Berlinerblau erfunden worden, das jetzt bekannt zu machen ſei. Es wird nun die Schönheit der Farbe deſſelben gelobt, und angeführt, daß es zu jeder Art der Malerei brauchbar ſei; es wird erinnert, daß man zwei Sorten, dunkleres und helleres habe, und ſchließlich verſichert, es ſei ganz unſchädlich, und kein Arſenik darin enthalten; ohne Gefahr könne man Zuckerwaaren damit färben, und beim Malen den Pinſel durch die Lippen ziehen. Zu verkaufen ſei es bei dem Buchhändler der Berliner Akademie; es koſte nur den zehnten Theil des Preiſes des beſten Ultramarins. Das war die erſte Nachricht von dem Berlinerblau; über Entdecker und Zubereitung wird hier Nichts geſagt. Entdeckung des Berlinerblaus

Genauere Auskunft über dieſe Entdeckung gab Stahl in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731). Nach ihm beruhte die erſte Wahrnehmung jener Farbe auf einem glücklichen

Entdeckung des Berlinerblaus.

Zufall. Ein Farbenkünstler Diesbach wollte Florentinerlack bereiten durch Niederschlagen eines Absuds von Cochenille mit Alaun und etwas Eisenvitriol durch fixes Alkali; er bat den bekannten Alchemisten Dippel*), ihm zu diesem Zweck etwas von dem Kali zu überlassen, über welches Dippel das nach ihm benannte thierische Oel zur Reinigung mehrmals destillirt, und das er dann als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Bei Anwendung dieses Alkali's erhielt Diesbach statt des erwarteten rothen Pigments ein blaues; er theilte die Beobachtung an Dippel mit, welcher sogleich einsah, die Bildung der blauen Farbe müsse auf der Einwirkung des gebrauchten Alkali's auf den Eisenvitriol beruhen. Dippel bereitete sein thierisches Oel aus Blut, und so wurde als die erste Darstellung von Berlinerblau die gefunden, Alkali mit Blut zu calciniren, und Eisenvitriollösung damit niederzuschlagen.

Die Bereitung des Berlinerblaus blieb Geheimniß, bis sie der Engländer Woodward in den Philosophical Transactions 1724 veröffentlichte. (Die hier gegebene Vorschrift ist, gleiche Theile Weinstein und Salpeter verpuffen zu lassen, das entstehende Alkali mit getrocknetem Rindsblut zu calciniren, auszulaugen, und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun zu fällen. Es bilde sich ein grünlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure blau werde.) Noch in demselben Jahre zeigte sein Landsmann John Brown, daß auch Fleisch mit Alkali calcinirt Blutlauge giebt, und 1725 bewies St. F. Geoffroy, daß außer Blut noch viele andere Körper zur Darstellung des Berlinerblaus anwendbar sind, namentlich Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn, und er zweifelte nicht daran, daß man alle anderen thierischen Substanzen dazu gebrauchen könne.

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Darüber, was die neue Farbe eigentlich sei, hatte man zu jener Zeit sonderbare Ansichten. Der Engländer John Brown meinte 1725, das Eisen in dem Vitriol sei es, was eigentlich die blaue Farbe gebe; das Rinds-

*) Johann Conrad Dippel war 1673 auf dem Frankenstein im Odenwald geboren. Zuerst widmete er sich der Theologie, von welcher er aber durch die Alchemie bald abgezogen wurde. Er trieb sich viel umher, und starb als dänischer Kanzleirath 1734. Seine chemischen, oder vielmehr alchemistischen Schriften, welche er unter dem Namen Christianus Democritus herausgab, sind folgende: »Wegweiser zum verlorenen Licht und Recht« u. s. w. (1704); »Chymischer Versuch zu destilliren« (1729); »Aufrichtiger Protestant« u. s. w. (1733) u. a.

blut und das Alkali dienten nur dazu, die Eigenſchaft des Eiſens, blau zu färben, hervortreten zu laſſen; Berlinerblau ſei die Erde des Alauns, die durch einen Beſtandtheil des Eiſens blau gefärbt ſei. Dieſer Anſicht pflichtete St. F. Geoffroy 1725 bei; er glaubte, im Eiſen befinde ſich ein erdharziger Beſtandtheil (une partie bitumineuse), welchem die blaue Farbe eigenthümlich ſei, wie dies daraus hervorgehe, daß der Stahl bei dem Erhitzen, où ce bitume rarefié par la chaleur du feu est un peu élevé à la surface du métal, blau anlaufe. Er hielt das mit Blut calcinirte Alkali für eine Art Seife, welche thieriſches Oel enthalte. Bei der Vermiſchung der Blutlauge mit der Löſung von Vitriol und Alaun vereinige ſich die Säure dieſer Salze mit dem zugeſetzten Alkali, die Erden des Vitriols und des Alauns fallen nieder, die letztere gefärbt durch das Bitumen des Eiſens, welches durch das thieriſche Oel aufgenommen und mit dieſer Erde verbunden worden ſei. Die gefärbte Alaunerde ſei blau, aber wegen der Beimiſchung von gelber Eiſenerde ſehe der Niederſchlag grün aus; Salzſäure nehme die Eiſenerde und die nicht gefärbte Erde des Alauns auf und laſſe nur die blau gefärbte Erde zurück (il ne reste plus que la terre alumineuse, qui étoit chargée du bitume bleu du fer); das ſei das Berlinerblau. In einer anderen Abhandlung von demſelben Jahre verließ Geoffroy dieſe Theorie, inſofern die Färbung auf einer Uebertragung des Bitumens des Eiſens mittelſt thieriſchen Oeles vor ſich gehen ſollte; er äußerte ſich jetzt nur ſehr allgemein, das Alkali erhalte die Eigenſchaft, mit Vitriol und Alaun einen blau werdenden Niederſchlag hervorzubringen, dadurch, daß ſich Phlogiſton (le principe inflammable) in großer Menge in ihm anhäufe.

Früßere Anſichten über die Conſtitution des Berlinerblaus.

El. J. Geoffroy ſtellte 1743 folgende Anſicht auf: Reines Alkali würde aus der Löſung von Vitriol und Alaun nur Eiſenerde und Erde des Alauns niederſchlagen. Durch das Calciniren mit Blut miſche man dem Alkali Brennbares zu (er bezeichnet dies noch als soufre animal oder principe sulfureux (vergl. Theil III, Seite 115); dieſes reducire etwas Eiſen bei der Fällung; das gefällte fein zertheilte Eiſen ſehe für ſich ſchwarz aus, aber durch die Erde des Alauns zertheilt, blau; die Zumiſchung von gelber Eiſenerde mache den Niederſchlag grün; dieſe Eiſenerde werde durch die Salzſäure entfernt, qui laisse net le mars revifié sur la terre de l'alun dont les surfaces se trouvent alors disposées de telle sorte qu'elles réfléchissent les rayons bleus. Geoffroy giebt hier auch an, daß man den

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Niederschlag von Vitriol und Alaun mit Blutlauge auch durch etwas Salpetersäure blau machen könne, daß auch ohne Zusatz von aller Säure nach der Präcipitation sich ein blauer Niederschlag erhalten lasse, und daß dies besonders gelinge, wenn man einen Eisenvitriol anwende, der lange aufgelöst gewesen sei, und aus welchem sich Eisenerde abgesetzt habe (eisenoxydhaltigen Vitriol). — Die Blutlauge nennt er auch un alkali rendu sulfureux par une matière animale; was dem Alkali hier zugemischt sei, lasse sich am besten mit dem Phosphor vergleichen; in dem Berlinerblau sei ein principe sulfureux extrait des matières animales, subtilisé par le feu, réuni à des parties ferrugineuses extrêmement divisées et joint à une terre absorbante. Geoffroy erwähnt noch, daß das Berlinerblau bei dem Erhitzen in verschlossenen Gefäßen flüchtiges Laugensalz entwickele.

Eine ähnliche Ansicht äußerte der Franzose Menon 1747 und 1749; auch nach ihm kommt die blaue Farbe dem Eisen wesentlich zu; Berlinerblau sei Eisen, welches durch das Brennbare der Blutlauge von aller salzartigen Materie genau geschieden sei, und Erde aus dem Alaun, deren Farbe die dunkle des Eisens etwas heller werden lasse.

Die eben besprochenen Meinungen gingen schon zum Theil dahin, daß das Alkali bei dem Calciniren mit Blut brennbare Bestandtheile aufnehme, phlogistisirt werde. Diese Ansicht führte Macquer weiter aus; seine erste Abhandlung über das Berlinerblau (1749) beschäftigte sich vorzüglich mit der Anwendung desselben in der Färberei, seine zweite (1752) untersuchte die Bestandtheile dieses Farbenmaterials. Macquer zeigte hier zuerst gegen die früher manchmal geäußerte Meinung, wonach nur der brennbare Bestandtheil des Eisens in dem Berlinerblau enthalten sein sollte, daß dieses Metall ganz darin enthalten ist; sodann beschrieb er, wie Alkali auf diesen Körper einwirkt.

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Er fand, daß dabei Eisenkalk zurückbleibt, und daß das Alkali eine Substanz aufnimmt, die es zum Theil neutralisirt; wenig Alkali mit überschüssigem Berlinerblau gekocht, wurde neutral, und die Flüssigkeit fällte Eisenlösungen blau. Macquer zeigte noch, daß der Alaun und die in ihm enthaltene Erde zur Bildung des Berlinerblaus nichts beitragen; er erklärte dieses Pigment für Eisen, das durch einen besonderen Stoff blau gefärbt sei; dieser Stoff sei brennbarer Natur, phlogistonartig; daher der Name phlogistisirtes Alkali für dasjenige, mit welchem dieser Stoff nach Macquer's Verfahren verbunden worden ist.

Das so erhaltene phlogistisirte Alkali (das Blutlaugensalz) hielt man

lange für eiſenfrei, oder doch das darin befindliche Eiſen nur für eine Verunreinigung. Darauf, daß die nach Macquer's Vorſchrift erhaltene Flüſſigkeit eiſenhaltig iſt, machte Baumé 1773 aufmerkſam, und gab an, daß ſie auf Zuſatz von Eſſig einen ſich bläuenden Niederſchlag bilde. Mehrere Methoden wurden zu jener Zeit veröffentlicht, nach welchen man dem Macquer'ſchen phlogiſtiſirten Alkali den Eiſengehalt ganz entziehen könne, was damals als eine um ſo wichtigere Aufgabe erſchien, da man ſich dieſer Verbindung, nach Bergman's Vorſchlag, bedienen wollte, Eiſen behufs der quantitativen Beſtimmung damit auszufällen, bis endlich Berthollet 1787 zeigte, daß das reine nach Macquer's Verfahren bereitete Blutlaugenſalz Eiſen als weſentlichen Beſtandtheil enthält. Entdeckung des Blutlaugenſalzes.

Daß ſich dieſes Salz, das Kaliumeiſencyanür oder Ferrocyankalium, in feſter Geſtalt darſtellen läßt, erwähnen zuerſt Sage in ſeiner Mineralogie docimastique 1772, und Bergman in ſeinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's 1775. Scheele gab 1784 an, dieſes Salz durch ſtarken Weingeiſt aus ſeiner Auflöſung zu fällen. — Daß ſtatt des Kali's zur Bereitung des phlogiſtiſirten Alkali's aus Berlinerblau auch flüchtiges Alkali dienen kann, zeigte Meyer in Osnabrück ſchon 1764 in ſeinen »Chymiſchen Verſuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöſchten Kalkes« u. ſ. w.; die entſtehende Verbindung (Ammoniumeiſencyanür) wurde als flüchtige Blutlauge benannt.

Betrachten wir jetzt, wie ſich die Kenntniß des Stoffes, welcher der Blutlauge und dem Berlinerblau eigenthümlich iſt, weiter entwickelte. Bisher war er meiſt als ein verbrennlicher oder phlogiſtonartiger Körper betrachtet worden (weil man ſpäter das Phlogiſton für identiſch mit dem Waſſerſtoffgas hielt, erklärte de la Metherie in ſeinem Essai sur l'air pur 1785 die Blutlauge für Alkali, welches mit brennbarer Luft verbunden ſei); 1772 meinte Sage in ſeinen Elemens de mineralogie docimastique, jener Stoff ſei nichts Anderes als Phosphorſäure; das folgende Jahr unterſchied er ihn von der Phosphorſäure ganz allgemein als eine thieriſche Säure. Guyton de Morveau 1772 und Bergman 1775 hielten dieſen Stoff gleichfalls für eine Säure, aber keiner ermittelte etwas über ihre Conſtitution. 1784 erklärte Weſtrumb die Blutlauge für eine Miſchung aus einem thieriſchen Oel, einer beſonderen ſalmiakartigen Subſtanz und einer Säure, die an das Alkali gebunden ſei, und 1786 behauptete er, der eigenthümliche färbende Stoff in der Blutlauge ſei eine Verbindung von Phosphorſäure, Anſichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugenſalz.

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

flüchtigem Alkali und Phlogiston, er sei eine Art destillirbarer flüchtiger Phosphorseife.

Diese Ansicht fand in Deutschland Anhänger, aber nur so lange, bis das antiphlogistische System auch hier die Oberhand bekam und man die Untersuchungen der Antiphlogistiker, welche hier bisher oft wenig geachtet worden waren, besser würdigte. Da trat denn auch Westrumb's Ansicht zurück vor den Resultaten, welche Berthollet gefunden hatte; Berthollet's Untersuchungen selbst aber ging eine wichtige Arbeit von Scheele voraus, über welche zuerst zu berichten ist.

Entdeckung der Blausäure.

Diese Arbeit wurde in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 und 1783 publicirt. Scheele fand, daß sich das färbende Princip der Blutlauge oder des Blutlaugensalzes isoliren läßt, wenn man diese Körper mit Schwefelsäure destillirt. Er zeigte, daß hier eine Luftart übergeht, welche entzündlich ist, vom Wasser absorbirt wird, und den Eisenkalk, der sich auf einem erst mit Eisenvitriollösung und dann mit Alkali benetzten Papiere befindet, blau färbt. Dieser Körper erhielt die Benennung Berlinerblausäure, abgekürzt Blausäure (Bergman nannte sie acidum coerulei berolinensis oder acidum tingens, Guyton de Morveau acide prussique, Hermbstädt zootische Säure). — Scheele zog aus den Beobachtungen, daß die gasförmige Blausäure bei der Verbrennung Luftsäure (Kohlensäure) giebt, daß die blausauren Salze bei der Destillation flüchtiges Alkali geben, und daß vegetabilische Kohle und Alkali nicht für sich, wohl aber wenn Salmiak auf sie in der Hitze einwirkt, Blutlauge bilden, die Schlußfolgerung, die Blausäure bestehe aus flüchtigem Laugensalze und Kohlenstoff (oder aus flüchtigem Laugensalze, Luftsäure und Phlogiston). Bei dieser Untersuchung entdeckte Scheele auch das Cyanqueckſilber, indem er Berlinerblau mit Queckſilberoxyd kochte. Er erhielt Cyanammonium, indem er das mit Berlinerblau digerirte Ammoniak destillirte; nach seiner Angabe erhält man in der Vorlage flüchtiges Alkali, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblaus geschwängert. Er gab auch an, man erhalte es durch Destillation trocknen Ochsenblutes. Er beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Vereinigung der Blausäure mit wässerigem Kali erhält, sich durch die Wärme leicht zersetzt. Er scheint bereits vermuthet zu haben, daß in dem Berlinerblau verschiedene Eisenkalke (verschiedene Oxydationsstufen des Eisens) enthalten sind, und daß in der Macquer'schen Blutlauge unvollkommener Eisenkalk (Eisenoxydul) enthalten ist.

Berthollet führte dieſe Unterſuchungen 1787 weiter fort. Er zeigte zuerſt, wie ſchon oben erwähnt wurde, daß in dem ſogenannten phlogiſtiſirten Alkali (dem Kaliumeiſencyanür) neben Blauſäure und Alkali auch Eiſen enthalten iſt; er fand, daß Chlor bei ſeiner Einwirkung auf Blauſäure Salzſäure bildet, und daß eine andere flüchtigere Verbindung von durchdringenderem Geruche entſteht, die er für oxydirte Blauſäure hielt. Er fand als Zerſetzungsproducte der blauſauren Salze Ammoniak und Kohlenſäure, und betrachtete hiernach die Blauſäure als aus Stickſtoff, Waſſerſtoff und Kohlenſtoff zuſammengeſetzt (dieſe Anſicht fand Unterſtützung in Clouet's Verſuchen [1791], welche die ſchon von Scheele wahrgenommene Bildung der Blauſäure bei Einwirkung des Ammoniaks auf glühende Kohle beſtätigten). Berthollet glaubte, die Blauſäure enthalte keinen Sauerſtoff, weniger aber auf directe Verſuche geſtützt, als auf theoretiſche Betrachtungen; unwahrſcheinlich ſei es, daß Sauerſtoff darin enthalten ſei, da noch andere Stoffe zugegen ſeien (Kohlenſtoff und Waſſerſtoff), welche große Neigung haben, mit dem Sauerſtoff beſondere Verbindungen einzugehen, und da die Blauſäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zerſetzung ertragen könne; keinenfalls ſei ſo viel Sauerſtoff in ihr enthalten, daß er allen darin vorhandenen Kohlenſtoff oxydiren könne, denn bei der Deſtillation des Berlinerblaus erhalte man kohlenwaſſerſtoffhaltiges Gas. Unterſuchung der Blauſäure.

Vauquelin und Fourcroy entdeckten bald darauf, daß ſich Blauſäure bei der Behandlung vieler organiſcher Stoffe mit Salpeterſäure bildet, und der Letztere zog daraus den Schluß, die Salpeterſäure liefere hierbei den Sauerſtoff als einen der zur Entſtehung der Blauſäure nothwendigen Beſtandtheile. In ſeiner Statique chimique (1803) ließ Berthollet die Frage unentſchieden, zog aber doch vor, die Blauſäure unter der Vorausſetzung abzuhandeln, daß ſie keinen Sauerſtoff enthalte. Ihre Entſtehung erklärte er folgendermaßen: durch das Calciniren von Alkali mit thieriſchen Subſtanzen bilde ſich eine Verbindung von Kohle und Stickſtoff (charbon azote), welche ſich mit dem Alkali vereinige; es entſtehe eine Zuſammenſetzung, welche der Schwefelleber vergleichbar ſei, und mit Waſſer in Berührung dieſes ähnlich wie die Schwefelleber zerſetze; nach Berthollet tritt der Waſſerſtoff des Waſſers an die Verbindung von Kohle und Stickſtoff und bildet Blauſäure (nebſt etwas Ammoniak), und der Sauerſtoff des Waſſers oxydirt einen anderen Theil Kohle zu Kohlenſäure. — Berthollet machte hier noch darauf aufmerkſam, daß die Blauſäure ſelbſt kaum den Namen

Untersuchung der Blausäure.

einer Säure verdiene, daß sie aber durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einem Körper werde, der weit mehr Analogie mit den anderen Säuren zeige.

In demselben Jahre, wo Berthollet diese Ansichten aussprach (1803), legte auch Curaudau dem Pariser Institut eine Abhandlung über die Blausäure vor. Auch er betrachtete das mit thierischen Substanzen calcinirte Alkali als eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff mit Alkali, welche mit Wasser in Berührung dieses zersetze und Blausäure bilde. Die Blausäure selbst (die Verbindung aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff), sei aber keine Säure, sondern ein Radical (er schlug dafür den Namen Prussire vor), welches unter der Einwirkung von Metalloxyden durch den Sauerstoffgehalt derselben erst zu einer Säure werde. Deshalb neutralisire die Blausäure für sich das Kali nicht, wohl aber die mit oxydirtem Eisen verbundene.

Auch Proust arbeitete zu jener Zeit über diesen Gegenstand. Er zeigte 1799, daß die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens durch Blutlaugensalz weiß niedergeschlagen wird, und daß der Niederschlag sich erst blau färbt, wenn das Eisen in ihm sich höher oxydirt. Berthollet bestritt dies in seiner Statique chimique, und behauptete, der weiße Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit Blutlaugensalz könne auch ohne Aufnahme von Sauerstoff sich blau färben; seine Erklärung, wie dies geschehen soll, ist mir nicht ganz klar; er scheint zu glauben, ein weißer Niederschlag bilde sich hier, wenn nur wenig Wasser zugegen sei, und dieser enthalte dann Schwefelsäure, ein blauer bilde sich bei Gegenwart von vielem Wasser, und dies sei reineres blausaures Eisen. 1806 zeigte Proust, daß das Eisenoxydul aus dem Blutlaugensalz die Blausäure nicht verläßt, wenn sie durch Wahlverwandtschaft von einer Basis auf eine andere übertragen wird, und daß es auch in dem Berlinerblau enthalten ist. Auch er erklärte die Blausäure für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, deren Zusammensetzungsverhältniß aber noch unbekannt sei.

Vollständiger noch lehrte viele blausaure Verbindungen Ittner*) kennen durch seine »Beiträge zur Geschichte der Blausäure« (1809). Er erhielt die wasserfreie Blausäure in Gasgestalt; aus der Zersetzung der wäs-

*) Franz von Ittner starb 1821, 35 Jahre alt, als Professor der Chemie und Mineralogie zu Freiburg im Breisgau.

ſerigen Blauſäure, welche in ſtickſtoffhaltige Kohle und Ammoniak zerfalle, ſchloß auch er, daß ihre Beſtandtheile Stickſtoff, Kohlenſtoff und Waſſerſtoff ſeien. Er betrachtete die Verbindungen des Eiſenoxyduls mit Blauſäure und anderen Baſen als Doppelſalze. Durch ihn wurden die giftigen Eigenſchaften der Blauſäure außer Zweifel geſetzt *). Unterſuchung der Blauſäure.

Die von Berthollet bereits angedeutete Anſicht, die Blauſäure werde durch Verbindung mit oxydirtem Eiſen zu einer ſtärkeren Säure, wurde von Robert Porret wieder aufgenommen, von welchem die Schriften der Royal society zu London für 1814 und 1815 zwei Abhandlungen über dieſen Gegenſtand enthalten. Porret behauptete hier, die ſogenannten blauſauren Doppelſalze, welche Eiſenoxydul enthalten, ſeien als einfache Salze zu betrachten, deren Säure aus den Beſtandtheilen der Blauſäure und aus Eiſenoxydul zuſammengeſetzt ſei. Dieſe Säure nannte er Ferruretted-Chyazic-Acid, um ihre Beſtandtheile zu bezeichnen (aus C [arbon], hy [drogen], az [ot] zuſammengeſetzt). Ebenſo wie das Eiſenoxydul habe auch der Schwefel das Vermögen, mit den Beſtandtheilen der Blauſäure eine ſtärkere Säure zu bilden; das Product dieſer Vereinigung, die Schwefelblauſäure, nannte er Sulphuretted-Chyazic-Acid. (Die Schwefelblauſäure wurde durch Porret zuerſt beſtimmter bekannt; daß blauſaure Salze unter gewiſſen Umſtänden das Vermögen erhalten können, Eiſenoxydlöſungen roth zu färben, war ſchon früher beobachtet worden, namentlich von Winterl 1790 [welcher annahm, es wirke hier eine eigenthümliche Säure, die Blutſäure], von Bucholz 1798, von Rink 1804, u. A. — Porret erhielt dieſe Säure zuerſt 1808, als er Schwefelkalium und Berlinerblau mit einander kochte. Entdeckung der Schwefelblauſäure.

*) Dioskorides und andere Schriftſteller des Alterthums erwähnen bereits der giftigen Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. Poli lehrte 1713 aus Kirſchlorbeerblättern ein betäubendes flüchtiges Oel bereiten; das Kirſchlorbeerwaſſer wandte zuerſt der Engländer Baylies 1773 als Heilmittel innerlich an. Scheele und die zunächſt auf ihn folgenden Chemiker, welche über die Blauſäure arbeiteten, erkannten die Giftigkeit dieſes Körpers nicht. Die Aehnlichkeit in dem Geruche des Bittermandelwaſſers und der Blauſäure leiteten auf den Gedanken, daß der erſtere Körper Blauſäure enthalte, und Bohm in Berlin wies dieſe 1802 wirklich darin nach, was Gehlen und Schrader beſtätigten. Gehlen äußerte 1803, jene Waſſer möchten ihre Wirkſamkeit dem Gehalt an Blauſäure verdanken, und Schrader rechtfertigte in demſelben Jahre dieſe Vermuthung, indem er fand, daß Vögel durch flüſſige oder dampfförmige Blauſäure ſchnell getödtet werden. Umfaſſendere Verſuche ſtellten dann Ittner und nach ihm viele Andere an.

Entdeckung der Schwefelblausäure.

Er fand, daß sich hierbei ein Körper bildet, aus welchem durch oxydirende Mittel wieder Blausäure entsteht, und da er ihn auch durch Desoxygenation derselben erhalten zu haben glaubte, so nannte er ihn 1809 prussous acid [blauige Säure oder desoxygenirte Blausäure]. 1814 bestimmte er ihre qualitative Zusammensetzung richtig, aber er vermochte nicht, die quantitative richtig auszumitteln, ebenso wenig wie Grotthuß, welcher diese Säure [er nannte sie Anthrazothionsäure, von ἄνθραξ, Kohle, Azot und θεῖον, Schwefel] 1818 untersuchte; dies geschah erst durch Berzelius 1820.)

Entdeckung des Cyans.

Unmittelbar auf Porret's Untersuchungen folgten die von Gay-Lussac, welche über die Zusammensetzung der Blausäure und der bis dahin als blausaure Salze angesehenen Verbindungen das hellste Licht verbreiteten, und für die organische Chemie noch dadurch besonders wichtig wurden, daß sie zuerst die Existenz eines zusammengesetzten Körpers außer Zweifel setzten, welcher sich doch ganz wie ein chemisch einfacher verhält. — Schon 1811 hatte Gay-Lussac die reine Blausäure im tropfbar-flüssigen Zustande dargestellt, und ihre physikalischen Eigenschaften genau untersucht, ohne aber damals etwas über ihre Zusammensetzung zu äußern. 1815 publicirte er seine Analyse der Blausäure, welche die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Mischung dieses Körpers darthat. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff, und behauptete, sie sei die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, welches er Cyanogène (von κύανος, blau, und γεννάω, erzeugen) nannte; die bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachteten Körper seien Verbindungen jenes Radicals mit Metallen. Er lehrte das Cyan im isolirten Zustande darstellen, und zeigte, daß der von Berthollet bei Einwirkung des Chlors auf Blausäure wahrgenommene und als oxygenirte Blausäure bezeichnete Körper Chlorcyan sei.

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Die späteren Entdeckungen über die Cyanverbindungen können hier nur kurze Erwähnung finden, und nur die wichtigsten sind hier zu berühren. — Berzelius zeigte 1819, daß sich alle eisenhaltigen blausauren Salze als Doppelcyanüre betrachten lassen. — Das Jodcyan entdeckte Wöhler 1821. — Vauquelin hatte schon 1818 vermuthet, daß bei der Einwirkung des Cyans auf wässerige Alkalien sich eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff bilde; Wöhler wies 1822 die Existenz einer solchen Cyansäure nach, und bestimmte ihre Zusammensetzung. — Das rothe Cyaneisenkalium (Ferridcyankalium) und die aus demselben sich ableitenden Verbindungen entdeckte L. Gmelin 1822. — Faraday condensirte das Cyan 1823. —

Gay-Lussac vertheidigte 1823 die Ansicht, in den schon länger bekannten eisenhaltigen Cyansalzen (den Ferrocyanverbindungen) sei eine eigenthümliche eisenhaltige Säure enthalten, die er als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, des Cyanoferre, betrachtete. — Von den Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff wurde die mit dem kleineren Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Gay-Lussac 1815, die mit dem größeren durch Wöhler 1824 entdeckt. — Die Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff entdeckte Zeise 1824. — Das Schwefelcyan isolirte Liebig 1829, und untersuchte die Zersetzungsproducte desselben, des Schwefelcyanammoniums u. a. 1834. Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Bereits 1800 hatte Edward Howard das detonirende Quecksilberpräparat entdeckt, welches man durch Behandlung des Quecksilbers mittelst Salpetersäure und Weingeist erhält, und bald darauf derselbe und 1802 Brugnatelli das auf ähnliche Weise bereitete Knallsilber. Howard glaubte, das so erhaltene Knallquecksilber enthalte Salpeteräther und oxalsaures Quecksilberoxyd mit einem Ueberschuß an Sauerstoff, Brugnatelli hielt das Knallsilber für oxalsaures Silber. Von dem Knallsilber behauptete Descotils 1807, es enthalte Ammoniak und einen vegetabilischen Stoff in seiner Mischung. Später betrachtete man beide Körper als Doppelsalze von Oxalsäure, Ammoniak und Metalloxyd. Liebig, welcher diese Präparate seit 1822 untersuchte, erkannte sie als Salze einer besonderen Säure, die er als Knallsäure bezeichnete, und deren Zusammensetzung er 1823 auszumitteln suchte; genauer geschah dies 1824 in einer von ihm und Gay-Lussac gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung, wo diese Chemiker für die Knallsäure genau dieselbe Zusammensetzung fanden, wie sie Wöhler 1822 für die Cyansäure ermittelt hatte. Da zu jener Zeit die Existenz isomerer Körper noch nicht erkannt war, so glaubte man nicht annehmen zu können, daß zwei Säuren von so verschiedenen Eigenschaften gleich zusammengesetzt seien; Liebig vermuthete 1825, die Cyansäure möge weniger Sauerstoff enthalten, was Wöhler indeß in demselben Jahre widerlegte, und Liebig selbst bestätigte 1826, daß das knallsaure und das cyansaure Silberoxyd gleich zusammengesetzt sind. — Serullas*) entdeckte 1827

*) George Simon Serullas war 1774 zu Poncin, einem kleinen Dorfe im Departement de l'Ain, nahe bei Nantua, geboren. 1793 trat er als Apotheker in die französische Armee ein, und blieb in dieser Stellung bis

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

das feste Chlorcyan; seine Zusammensetzung ermittelte er 1828, und zeigte, daß es durch Erhitzen mit Wasser eine Verbindung des Cyans mit Sauerstoff bildet; er hielt diese für reicher an Sauerstoff, als die Cyansäure. Wöhler zeigte 1829, daß die von Serullas entdeckte Säure auch erhalten wird bei der Destillation der Harnsäure *) und bei dem Erhitzen von Harnstoff **). Auf Serullas' Angabe hin wurde die von ihm entdeckte

---

1814, wo er Professor an dem Hôpital militaire d'instruction zu Metz wurde. 1829 wurde er, an Vauquelin's Stelle, zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt. Er starb 1832.

Harnsäure.

*) Die Harnsteine wurden zuerst von Paracelsus unter dem chemischen Gesichtspunkte betrachtet, welcher ihre Entstehung dem Niederfallen des Weinsteins verglich (vergl. Theil I, Seite 101). Van Helmont begnügte sich nicht damit, eine Theorie über ihre Bildung aufzustellen (er glaubte, diese sei analog der des Niederschlages, welchen eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit rectificirtem Weingeist hervorbringt; vergl. Theil I, Seite 126), sondern unterwarf sie auch einer chemischen Untersuchung; wie er in seinem Tractat de lithiasi (1644) berichtet, erhielt er daraus durch trockne Destillation flüchtiges Alkali, eine gelbe krystallinische Masse, welche sich im Halse der Retorte ansetzte, etwas brenzliches Oel und Kohle. Aehnliche Erfahrungen machten andere Chemiker, von denen einige die Entstehung von Oel leugneten. Die Untersuchungen auf nassem Wege, welche frühere Chemiker anstellten, boten nichts besonders Belehrendes, bis Scheele 1776 Harnsteine untersuchte, welche in Aetzkali löslich waren, und daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen wurden; er bemerkte auch, daß sie sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure lösten, und daß diese Lösung bei dem Abdampfen einen rothen Rückstand ließ. Scheele erklärte diese Steine an einer Stelle für ein öliges Salz, worin die Säure einige Ueberhand habe, an einer anderen geradezu für eine neue feste Säure. Gleichzeitig hatte auch Bergman einen Harnstein untersucht, und ebenfalls die rothe Farbe bemerkt, welche durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht. — Die Harnsäure wurde zuerst als Blasensteinsäure (acide lithique) bezeichnet; die jetzt gebräuchlichen Benennungen veranlaßte Pearson 1797, indem er dafür die Benennung uric oxide vorschlug, wofür Fourcroy 1799 acide urique brauchte. — Scheele bemerkte schon, daß die Harnsäure bei der trocknen Destillation einen sauren Sublimat giebt, welchen er mit Bernsteinsäure verglich; Pearson verglich denselben (1797) mit Benzoësäure; Fourcroy hielt ihn dann für identisch mit der Harnsäure; W. Henry später für eine eigenthümliche Säure, was Lassaigne und Chevallier 1820 bestätigten (sie gaben dafür den Namen acide pyro-urique), aber ohne die Zusammensetzung richtig zu ermitteln.

Harnstoff

**) H. M. Rouelle fand in einer Untersuchung des Harns, welche er in dem Journal de Médecine 1773 publicirte, daß der Harn nach dem Abdampfen und nach dem Auskrystallisiren der unorganischen Salze eine extractartige

Säure als Cyanſäure, die von Wöhler unterſuchte als cyanige Säure bezeichnet. Liebig und Wöhler fanden 1830, daß beide dieſelbe Zuſammenſetzung haben, und ſie ermittelten genauer die Beziehungen zwiſchen dieſen Körpern; was früher als Cyanſäure bezeichnet worden war, erhielt jetzt dieſen Namen wieder, und die zuerſt von Serullas aufgefundene Säure wurde nun als Cyanurſäure bezeichnet.

Subſtanz hinterlaſſe, von welcher ein Theil auch in Weingeiſt löslich ſei, der andere nicht. Er nannte den erſteren matière savoneuse, den letzteren matière extractive. Von der erſteren gab er an, ſie nicht ganz frei von Salzſäure erhalten zu haben; ſie ſei kryſtalliſirbar, zerfließlich und liefere bei der Deſtillation flüchtiges Alkali, etwas Oel und Salmiak. Scheele berichtete in ſeiner Abhandlung über die Aepfelſäure (1785), in der ſeifenartigen Materie des Harns ſei Benzoëſäure und flüchtiges Alkali enthalten, und er ſcheint geglaubt zu haben, der bei der Erhitzung jener Materie ſublimirende Körper ſei Benzoëſäure. — Genauer bekannt wurde der Harnſtoff durch Fourcroy und Vauquelin (1799); ſie bezeichneten ihn als urée (Harnſtoff). Seine künſtliche Darſtellung entdeckte Wöhler 1828.

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen.

Früheste Kenntniße über die Fette.

Ueber die früheſten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über ſeine Benutzung läßt ſich nichts angeben; in ſehr alter Zeit wußte man auch ſchon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den älteſten Schriften des alten Teſtaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweiſen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. a. Zur Darſtellung der Oele im Allgemeinen bediente man ſich damals zweier Methoden: des Auspreſſens, und des Kochens mit Waſſer, wo ſich Oel oben abſchied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weiſe zuerſt Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemilch ſtark geſchüttelt oder in Bewegung geſetzt, und was ſich oben abſcheide, abgeſondert; der letztere braucht für dieſe Subſtanz bereits die Benennung *βούτυρον* (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fetteſten Milch, z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis ſich das Fett ſondere; die Butter könne man ſtatt des Oeles zur Zubereitung von Gemüſen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar iſt, war damals erkannt; Dioskorides ſpricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derſelben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verſeifung.

Die Operation, welche das meiſte Licht auf die chemiſche Natur aller dieſer Fette geworfen hat, iſt die Verſeifung, und dieſe war auch ſchon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Ueberſetzungen der Schriften des

alten Teſtaments, welche das Wort Seife enthalten, beweiſen zwar Nichts für eine ſo frühe Kenntniß derſelben, denn nach der beſtimmten Ausſage Sprachkundiger bedeutet das, was die Ueberſetzer durch Seife wiedergaben, eigentlich alkaliſche Lauge oder den ſeifenartigen Saft einer Pflanze. Selbſt Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., ſcheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch ſpricht er von einem Präparate, deſſen hier zu erwähnen iſt; wo er von der Rebenaſche handelt, ſagt er, ſie ſei in Verbindung (eigentlich verſchmiert) mit Fett oder Oel gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß ſich Natron mit Oel verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch sevum caprinum cum calce; er fährt weiter fort: prodest et sapo; Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus fagino et caprino; duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis. Seife aus Buchenaſche und Ziegenfett war alſo damals bekannt, ſcheint aber hauptſächlich als haarverſchönerndes Mittel angewandt worden zu ſein. Die Unterſcheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliſeife damals ſchon bereitet wurden. — In der Schrift de simplicibus medicaminibus, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aſchenlauge mit Kalk; die beſte ſei die deutſche, denn ſie ſei am reinſten und gewiſſermaßen am fetteſten; dann folge die galliſche; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutſche Seife hier als fettere (weichere) von der galliſchen unterſchieden wurde, hatte wohl darin ſeinen Grund, daß die erſtere mit Alkali aus der Aſche von Binnenlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Aſche (Natron) bereitet wurde.

Verſeifung.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaſter bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (μολύβδαινα) werde mit Oel gekocht leberfarbig, und man miſche es zu fetten Pflaſtern. Vollſtändiger berichtet Plinius: Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem trahit. — — Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hulcera; emplastrisque, quae non alligantur. — — Compositio ejus est libris tribus, et cerae libra una, olei tribus heminis. — Uebrigens ſollen ſchon

Pflaſterbildung.

Pflasterbildung.

früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaster, dessen Erfinder der letzte pergamenische König Attalus (starb 133 vor Chr.) gewesen sein soll; die Entdeckung des Diachylonpflasters (aus Bleiglätte und Oel) wird auch einem zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Arzte Menekrates zugeschrieben.

Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fettes.

Die Ansicht, welche lange über die Seifenbildung herrschte, war die, es vereinige sich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Constitution des ersteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker schlossen daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen diese angreife, auf einen Säuregehalt desselben; auch daraus, daß sich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denselben Schluß. Dies behauptete z. B. Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde auch widersprochen. Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Oel enthalte eine Säure, weil es Kupfer angreife; mit demselben Rechte könne man sagen, Oel enthalte ein Alkali, denn auch dieses greife Kupfer an. Stahl scheint mehr zu der Ansicht hinzuneigen, welche Becher in seiner Physica subterranea (1669) aufgestellt hatte, Oel bestehe aus Luft, Wasser und Erde, was man durch die Erscheinungen bei der Destillation beweisen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts sprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verstehen sie darunter die hypothetische elementare Säure, zum Theil stützen sie sich dabei darauf, daß man bei der Destillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß sich Fett nicht allein mit Alkalien, sondern auch mit Erden und metallischen Substanzen verbinden könne, suchte Berthollet in den Memoiren der Pariser Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermischung von gewöhnlicher Seife mit Auflösungen von Erd- oder Metallsalzen stellte er viele solcher Verbindungen dar.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Wenig wurde eine Erscheinung beachtet, und dann falsch erklärt, welche schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden war; daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. Cl. J. Geoffroy berichtete schon in den Memoiren der Pariser Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zerlege,

das ausgeschiedene fette Oel viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Oel werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Oel in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Oel enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Oel könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillirte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chymie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Oel erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsproducten bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Crell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Oel und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsproducten) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

theile, sondern als einfachere organische Verbindungen, die unter einander ebenso verschieden seien, wie es etwa die verschiedenen Arten von Zucker sind. Als Unterscheidungsgründe dienten die Herkunft und die Consistenz; man unterschied fette Oele, und zwar schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallensteinen machte Gren 1788 aufmerksam; Fourcroy stellte später diese Substanz, den Wallrath und das in den Fettleichen gebildete Fett*) zu einer besonderen Klasse zusammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigte nachher die Verschiedenheit dieser drei Körper, und benannte das Gallenfett als Cholesterin). Bucholz unterschied den Amberstoff (Amberfett, Ambreïn) 1809 als eigenthümlich. John versuchte, die näheren Bestandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelst Weingeist in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde stets noch angenommen, das verseifbare Fett verbinde sich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaster; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts zu der Ansicht hin, bei dem Kochen des Fettes mit Bleioxyd nehme das erstere Sauerstoff aus dem letzteren oder aus der Atmosphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verseifung

Entdeckung des Glycerins.

blieb die von Scheele schon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche süße Substanz ausgeschieden wird, welche mit Salpetersäure behandelt Zuckersäure (Kleesäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß diese Substanz auch in anderen Oelen, selbst in dem Schweinefett und in der Butter, enthalten sei, und daß man sie syrupförmig erhalten könne; von dem Zucker sei sie verschieden, da sie nicht krystallisirbar sei, nicht gähre, sich gegen eine Lösung von Kali in Weingeist anders verhalte, u. s. w. Scheele selbst erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieses Körpers für die Erklärung der Seifenbildung ist; er gab an, auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolsäure abgeschieden habe, mittelst Bleioxyd den süßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet sich ein an diesen gerichteter, von Oldenburg, dem ersten Secretair der royal society, geschriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howard habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches sich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verstorbenen Mannes an der Stelle des Bauches desselben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleioxyd sogleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Weingeist und schnellere Verbindbarkeit mit Bleioxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

Chevreul's Untersuchungen über die Fette.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; μάργαρος, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig graisse fluide nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fette aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's Unterſuchungen über die Fette.

und ſtellte mit beiden viele ſalzartige Verbindungen dar. 1816 war er in ſeinen Forſchungen weit genug gekommen, um die Verſeifung als auf der Verbindung von Alkali mit den ſauren Subſtanzen im Fett und als auf der Ausſcheidung von Glycerin beruhend zu erklären; jene ſaure Subſtanzen bezeichnete er nun als acide margarique und acide oléique. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath unterſucht, und darin eine eigenthümliche feſte Säure, acide cetique, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menſchen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänſefett zu unterſuchen, und er betrachtete ihre Conſiſtenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen feſten und flüſſigen Fettes *), welche beide Subſtanzen er jetzt Stearin (von στέαρ, Talg) und Elain (von ἔλαιον, Oel) nannte; gleicher Ableitung ſich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1818 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerſt als eigenthümlich betrachtete, feſte fette Säure mit der Margarinſäure übereinſtimme. Er beſchrieb auch damals das Aethal, welchen Namen (aus den Anfangsbuchſtaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieſer Subſtanz nach Unterſuchung ihrer quantitativen Zuſammenſetzung beilegte, weil ſie ſich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Waſſer zuſammengeſetzt betrachten laſſe. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinſäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 unterſuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterſchied er von der Butterſäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinſäure, und entdeckte er die Hircinſäure. 1820 unterſchied er die weniger ſchmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinſäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verſchiedene Säuren, acide margarique und acide margareux, welche letztere er ſpäter acide stéarique nannte. 1821 begann er die Elementarconſtitution der von ihm entdeckten Körper zu unterſuchen; damals widerlegte er auch die Anſicht, daß bei der Behandlung von Fibrin und anderen anſcheinend fettfreien thieriſchen Subſtanzen mit Alkohol zum Vorſchein kommende Fett ſei als ein Product anzuſehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleiſch durch Salpeterſäure Fett gebildet werde. — Die Reſultate ſeiner Unterſuchungen ſtellte

*) Gleichzeitig ſtellte Braconnot dieſe Betrachtung auf für die vegetabiliſchen Fette, deren leichter ſchmelzbarer Beſtandtheil durch dieſen als huile absolu, der feſtere als suif absolu bezeichnet wurde.

Chevreul zuſammen in ſeinen Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (1823).

Daß ſich die mediciniſche Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeiſt löſe, und die Auflöſung bei niedriger Temperatur zu einer durchſcheinenden Maſſe geſtehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariſer Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenſpiritus zur Unterſuchung von Mineralwaſſer ein. Ueber einige Eigenſchaften der Seife und des Oels.

Daß die Oele Harz auflöſen, wußten die Alten; Plinius ſpricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflöſen von Harz in Oel, und ſagt außerdem ganz beſtimmt: Resina omnis dissolvitur oleo. — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Oelen ſoll ſchon den Arabern bekannt geweſen ſein; beſtimmt erwähnt Baſilius Valentinus der Auflöſung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete dieſe Löſung bereits als Schwefelbalſam.

Ueber die, erſt in neuerer Zeit ausführlicher unterſuchte, Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf fette Oele liegen ſchon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche ſpäter faſt ganz wieder vergeſſen wurden. Boyle erwähnt ſchon in ſeiner History of Fluidity and Firmness, welche in ſeinen Physiological Essays (1661) enthalten iſt, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpeterſäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. St. F. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die ſchädlichen Dämpfe aufzufangen, welche ſich bei der Auflöſung von Metallen entwickeln; das Mittel beſtand darin, die Miſchung von Metall und Säure mit einer Schicht Oel zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwende und das Metall in Salpeterſäure löſe, das Oel feſt wie Talg werde; bei der Auflöſung mittelſt anderer Säuren zeige ſich dieſe Erſcheinung nicht, ebenſowenig bei der Anwendung deſtillirter (ätheriſcher) Oele an der Stelle von fettem ausgepreßtem Oel, dergleichen das Baumöl ſei; das feſte Fett, welches ſich auf dieſe Weiſe aus dem Oel bilde, ſei ſehr ſauer, allein man könne ihm durch Waſchen mit Waſſer die Säure entziehen, ohne daß ſich die Conſiſtenz ändere. G. F. Rouelle bemerkte bei ſeinen Unterſuchungen über die Entzündung der Oele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpeterſäure behandelt eine weiße Farbe annehme und conſi- Einwirkung der ſalpetrigen Säure auf fettes Oel.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel.

stent werde. Aehnliche Beobachtungen veröffentlichte Macquer in seiner Abhandlung über die verschiedene Auflöslichkeit der Oele in Weingeist (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1745); er hob hier hervor, das Olivenöl lasse sich nur dann durch Salpetersäure in eine weiße butterartige Masse verwandeln, wenn man eine recht rauchende Salpetersäure anwende. Macquer leitete in seinem Dictionnaire de chymie auch die Consistenz der Fette von ihrem Gehalt an Säure ab (vergl. oben, Seite 385), und Pörner, der deutsche Uebersetzer der ersten Auflage dieses Werkes, meinte (1769), die Wahrheit dieser Ansicht erweise sich daran, daß Mandelöl durch Verbindung mit Säure, nämlich durch Behandlung mit (rauchender) Salpetersäure, feste Consistenz erhalte. Priestley berichtete in seinen Experiments and observations relating to various branches of Natural Philosophy (1779), Baumöl absorbire die Salpeterluft, und gerinne dabei. De la Metherie gab 1786 an, Salpetergeist verwandle Baumöl in eine wachsähnliche Substanz.

Aehnliche Wahrnehmungen findet man auch noch später manchmal, aber seltener, angegeben. Aufmerksamer wurde man auf diese Veränderung des Baumöles wieder, als der Apotheker Poutet zu Marseille 1819 eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure als ein Mittel empfahl, die Reinheit des Baumöles zu prüfen; daraus, ob dasselbe mit jener Lösung gemischt später oder früher zu einer consistenten Masse werde, könne man auf die Verfälschung mit anderen Oelen oder anderem Fett schließen. Boudet fand 1823, daß diese Wirkung der Lösung des Queckſilbers in Salpetersäure auf einem Gehalt an salpetriger Säure beruht, und daß diese die Wirkung hat, das Baumöl und mehrere andere Oele fest zu machen, unter Bildung eines Körpers, welchen Boudet Elaidin nannte.

Fettsäure.

Daß das Fett bei der Destillation eine Säure liefere, war in dem vorigen Jahrhundert öfters beobachtet worden. Grüzmacher in einer Dissertatio de ossium medulla (1748), Rhades in einer Dissertatio de ferro sanguinis aliisque liquidis animalibus (1753), Segner und Knape in einer Dissertatio de acido pinguedinis animalis (1754) u. A. erwähnen derselben, und untersuchten ihr Verhalten; Letztere fanden auch, daß man diese Säure an Alkali concentriren und durch Schwefelsäure wieder davon abscheiden könne. Viele Versuche mit dieser Säure stellte Crell 1778 und 1779 an; er hielt sie für eine eigenthümliche, und nannte sie Fettsäure;

auch untersuchte er viele ihrer Salze, und glaubte mit ihr eine eigenthümliche Aetherart hervorgebracht zu haben. Gren hielt bereits diese Säure für Essigsäure; Thénard zeigte 1801, daß die vermeintliche flüchtige Fettsäure wirklich gewöhnlich unreine Essigsäure sei, daß man aber auch manchmal Salzsäure dafür erhalten habe, wenn man zur Concentrirung derselben sie mit unreinem (salzsäurehaltigem) Alkali gesättigt habe; er entdeckte noch, daß sich wirklich eine eigenthümliche Säure bei der Destillation des Fettes bildet, welche aber nicht so flüchtig ist, als was man früher Fettsäure nannte, und welche die Bleisolution fällt. V. Rose d. J. bestätigte 1803 diese Angaben. Bekannt ist, daß diese Fettsäure während längerer Zeit von vielen Chemikern nach Berzelius' (1806) Ansicht für eine durch eine Beimischung abgeänderte Benzoësäure gehalten wurde; ihre Eigenthümlichkeit erwiesen Dumas und Peligot (1834) durch Ermittelung ihrer atomistischen Constitution. Fettsäure.

Der Begriff Oel scheint von jeher auf alle brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten aus Vegetabilien bezogen worden zu sein; in früher Zeit wurden bereits die fetten und die ätherischen Oele mit demselben Namen bezeichnet. In dem 16. Jahrhundert unterschied man destillirte Oele und solche, die auf andere Weise (durch Auspressen oder Kochen mit Wasser) erhalten sind (olea destillata und olea secreta); auch die Bezeichnung olea fixa kommt zu jener Zeit vor, bedeutet aber (z. B. bei Libavius) nicht, was wir jetzt fixe Oele nennen, sondern künstlich dargestellte sogenannte Oele, z. B. dickflüssige Metallpräparate. Nachher unterschied man die Oele, welche den auszeichnenden Geruch der Pflanze, von der sie stammen, noch besitzen, als wesentliche Oele (olea essentialia). Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde auch die Eintheilung aller Oele in fixe und flüchtige eingeführt*). Flüchtige Oele.

Die Alten kannte mehrere flüchtige Oele; so das Steinöl (die Naphtha und deren Entzündlichkeit), das Citronenöl u. a. In Verbindung mit

---

*) Von letzteren glaubte man früher, sie seien auch darin den fixen Oelen ähnlich, daß sie alle mit Alkalien Seifen bilden können; namentlich wollte der Engländer Starkey eine Seife aus Terpenthinöl und Kali dargestellt haben,

Darſtellung des Terpenthinöls.

fettem Oel erhielten ſie das flüchtige Oel aus mehreren Gewächſen, indem ſie dieſe mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Oel, das Terpenthinöl, erhielten ſie mittelſt eines unvollkommnen Deſtillationsapparats. Dioskorides ſagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωριζομένου τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίσταται δὲ τοῦτο καθάπερ ὀρρὸς γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἑψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον· καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἕψηται.* (Auch entſteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Waſſerartige deſſelben [des Harzes] abgeſondert wird; dieſes ſchwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgeſondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn ſie von dem aufſteigenden Dunſte durchnäßt iſt, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geſchieht, ſo lange das Harz kocht.) Daſſelbe berichtet Plinius: E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.

Mit der Ausbildung der Deſtillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargeſtellt und beſſer bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeiſt, als aqua ardens bezeichnet. So wird in dem Liber ignium ad comburendos hostes, als deſſen Verfaſſer Marcus Graecus in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angeſehen wird, Folgendes gelehrt: Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa. Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeiſt ähnliche Subſtanz betrachtet; Libavius handelt in ſeiner Alchymia (1595) darüber in einem Zuſatze zu dem Capitel von dem Weingeiſt, und ſtatt des letzteren ſcheint man damals manchmal jenes Oel angewandt zu haben: Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus

---

welche er in der Vorrede zu ſeiner Pyrotechnie (1658) und einer anderen Schrift: Natures explication etc. (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorſchriften zur Bereitung dieſer Starkey'ſchen Seife vorgeſchlagen; noch bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätheriſchen Oele überhaupt bilden beſondere Seifen mit den Alkalien, und dieſe Verbindungen wurden damals savonules genannt, zum Unterſchied von den eigentlichen, mittelſt fetter Oele dargeſtellten, Seifen.

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Terpenthinöl. Selten wurde auch damals dieſe brennbare Flüſſigkeit als Oel bezeichnet (doch kommt dieſe Benennung ſchon bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert vor, deſſen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl beſtand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in ſeiner Expositio supra Nicolai antidotarium ſagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), ſondern meiſtens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei N. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieſer Geiſt ſei eigentlich une huile aetherée.

Andere ätheriſche Oele aus Pflanzen wurden ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull ſpricht in ſeinen Experimentis von der Deſtillation vieler Pflanzen mit Waſſer, und giebt an, es gehe hier bei ſtärkerem Erhitzen ein Oel über; das bei der Deſtillation von Rosmarin übergehende ſolle man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Villanovanus in ſeinem Tractat de vinis. Sehr viele ätheriſche Oele wurden von Paracelſus' Anhängern bereitet, welche ſich überhaupt beſtrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirkſamen Beſtandtheil, die Quinteſſenz, darzuſtellen. Die Verfahrungsweiſe, aus Gewächſen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thieriſche Subſtanzen aus; das flüchtige Thieröl war ſchon im 16. Jahrhundert bekannt. Darſtellung des flüchtigen Thieröles. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquuntur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosi. Auch ſpricht er von dem Hirſchhornöl, und beruft ſich dabei auf C. Geßner's Thesaurus Euonymi de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in ſeiner Pharmacopoea durch wiederholte Deſtillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in ſeinen Furnis

Darstellung des flüchtigen Thieröles.

novis philosophicis (1648), das Hirschhornöl durch Destillation mit etwas Salzsäure von dem Empyreuma zu befreien. Besonders aber wurde dieses Oel durch die Anpreisungen bekannt, welche ihm Dippel in seiner Schrift de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc. (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieses Oel gewöhnlich als oleum animale Dippelii bezeichnet wurde. Dippel soll es anfänglich nur aus Hirschblut dargestellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thierischen Theilen bereitet werden könne.

Ansichten über den spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabilischen aetherischen Oele komme diesen nicht an und für sich zu, sondern es sei mit ihnen eine besondere Substanz verbunden, welche die Ursache des Geruches sei. Schon des Paracelsus Archidoxa enthalten die Andeutung, daß ein solcher besonderer Riechstoff existire, welchen jener Scheidekünstler primum ens der Gewächse nannte; besonders aber wurde die Annahme einer solchen besonderen Substanz durch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) ausgebildet. Dieser nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimischung eines höchst subtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als spiritus rector bezeichnet wurde; die verschiedenen ätherischen Oele seien nicht sowohl an und für sich verschieden, als vielmehr wegen der verschiedenen Eigenschaften des beigemischten spiritus rector. Die Existenz einer solchen Substanz wurde lange anerkannt; Macquer meinte (1778), dieselbe sei vielleicht im isolirten Zustande ein wahres Gas. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung arôme beigelegt, und Fourcroy widmete in seinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie (1794) ihrer Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Dasein zu zweifeln. Gren hatte sich indeß schon 1786 dagegen erklärt, in dem ätherischen Oele zwei nähere Bestandtheile — einen, der die Masse darstelle, und einen, der den Geruch verursache — anzunehmen; dasselbe suchte Fourcroy 1798 zu beweisen, dessen Ansicht, daß der Geruch der ätherischen Oele diesen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, später allgemein angenommen wurde.

Stearopten aus ätherischen Oelen

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätherischen Oelen bei längerem Stehen sich manchmal ein krystallinischer Körper abscheidet. Kunkel erwähnt in seinem »Probierstein de acido et urinoso,

sale calido et frigido« (1685), in Thurneyſſer's Apotheke, die ihm der Kurfürſt von Brandenburg geſchenkt, habe ſich vorgefunden, »ein Gläßlein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeſchoſſen«. Crüger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt geſtanden habe, ſei faſt gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert geweſen. — St. F. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1727 Unterſuchungen über die weſentlichen Oele publicirte, ſagte darin, man halte das Salz (den kryſtalliſirten Körper), welches in den weſentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derſelben ſich abſetze, für eine Art Kampher, aber es ſei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Kryſtalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu ſein ſchienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derſelben Zeitſchrift, die Bildung dieſer Kryſtalle ſei in England ſchon längere Zeit bekannt, und hier werden ſie als sal volatile thymi benannt; ſie ſeien nicht Kampher. Neumann vertheidigte ſeine Anſicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch ſpäter dabei (z. B. in ſeiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätheriſchen Oelen anſchießende Stearopten als Kampher zu bezeichnen.

Stearopten aus ätheriſchen Oelen.

Den ſogenannten künſtlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlorwaſſerſtoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpeterſäure behandelt eine Maſſe bilde, welche nach Biſam rieche, berichtete Cl. J. Geoffroy in ſeiner Abhandlung über die Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernſteinöl bilde mit Salpeterſäure ein ſtark nach Moſchus riechendes Harz; es wurde dieſes gewöhnlich als künſtlicher Moſchus bezeichnet.

Künſtlicher Kampher und künſtlicher Moſchus.

Wie Rouelle in ſeiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, ſpricht ſchon Glauber im 6. Theil ſeiner Schrift »Teutſchlands Wohlfarth« (1661) und in ſeiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpeterſäure. Borrichius erwähnte dieſer Erſcheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Slare beſchrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätheriſcher Oele mittelſt rauchender Salpeterſäure, die aus gleichen Theilen Salpeter

Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren.

Entzündung der ätheriſchen Oele durch Sauren.

und Vitriolöl deſtillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariſer Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf dieſe Weiſe zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Saſſafrasöl. Kunkel behauptete in ſeinem (um 1700) geſchriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem erſteren Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelſt Schwefelſäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weiſe, auch Borrichius habe ſich der Schwefelſäure bedient); erſteres müſſe aber dickflüſſiges, bei der Deſtillation zuletzt übergehendes Oel ſein, wenn der Verſuch gelingen ſolle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätheriſcher Oele durch Salpeterſäure. Mittelſt der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Oel aus dem Guayakholze. Fr. Hoffmann beſchrieb in ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) mehrere ſchon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieſer Schrift) angeſtellte Verſuche, verſchiedene ätheriſche Oele mit rauchender Salpeterſäure zu entzünden. Cl. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele beſonders leicht gelinge, wenn man Salpeterſäure und Schwefelſäure zuſetze. Die Verſuche über dieſen Gegenſtand wurden noch weiter fortgeſetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätheriſchen Oele durch Salpeterſäure allein, oder durch eine Miſchung von dieſer und Vitriolſäure, genauer beſtimmte, und zeigte, daß ſich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele ſo entzünden laſſen.

Farbeſtoffe.

Farbeſtoffe; früheſte Kenntniſſe darüber.

Die älteſten Schriften der Iſraeliten und der Griechen erwähnen ſchon gefärbter Stoffe; durch beſondere Zweige der Färberei waren einzelne Städte berühmt, wie z. B. Tyrus durch die Purpurfärberei. Von der Veränderung der Farbeſtoffe durch chemiſche Agentien ſcheinen die Alten beſonders die Thatſache gekannt und genutzt zu haben, daß alkaliſche Subſtanzen dem rothen Farbeſtoff eine violette Schattirung giebt. So berichtet Plinius, wo er von der Purpurfärberei handelt, man ſetze dem Farbeſtoff (gefaulten) Urin zu. Zu demſelben Zwecke wurde nitrum (kohlenſaures Natron) angewandt; Plutarch, in der Schrift de oraculorum defectu, ſpricht von dem Zuſatz von Nitrum bei dem Färben mittelſt Coccus, und Plinius ſagt: ad aliqua sordidum nitrum optimum est, tanquam ad inficiendas purpuras tincturasque omnes.

Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Auch über die Verbindungen von Farbeſtoffen mit Erden und Metalloxyden, die Bereitung von Lackfarben und die Anwendung von Beizen, wußten die Alten Einiges. Von der Darſtellung unvollkommener Lackfarben ſpricht Plinius. Purpurissum e creta argentaria werde dargeſtellt, indem man eine Erde, wohl einen ſehr reinen Thon, mit Farbebrühe behandele, welche durch jene Erde begierig eingeſaugt werde; Indigo werde verfälſcht, indem man Selinuſiſche Erde mit Indigo oder Siegelerde mit Waid färbe (vergl. unten bei Indigo); die Farbe, welche caeruleum genannt wurde, werde verfälſcht durch eine Farbe, die aus Eretriſcher Erde und Veilchenſaft gemacht werde (fraus, viola arida decocta in aqua, succoque per linteum expresso in cretam Eretriam). Ebenſo ſpricht Vitruvius von der Darſtellung gefärbter Erde (fiunt purpurei colores infecta creta rubiae radice et hysgino). — In Aegypten ſcheint ſchon früher die Anwendung eigentlicher

Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Beizmittel und zwar ſo verſchiedener, daß ſie mit demſelben Farbeſtoff verſchiedene Farben gaben, bekannt geweſen zu ſein; Plinius ſagt: Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere, candida vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc quum fecere, non apparet in velis; sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, quum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest; ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit. — Was die Griechen στυπτηρία, die Römer alumen nannten (vergl. Seite 56 f.), ſcheint angewandt worden zu ſein, die Wolle zu dem Färben vorzurichten; es deutet darauf hin der griechiſche Ausdruck στύφειν ἔρια, Wolle beizen, und Plinius' Ausſage über das alumen und ſeine Nutzbarkeit zur Färberei: In Cypro candidum et nigrum, exigua coloris differentia, quum sit usus magna, quoniam inficiendis claro colore lanis, candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris, nigrum. Nach Iſidorus, im 7. Jahrhundert, ſoll ſogar der Namen alumen von der Anwendung der ſo bezeichneten Subſtanz zum Färben gegeben worden ſein (alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis). In dem Mittelalter war der Gebrauch des Alauns, um die Farben auf Stoffe zu fixiren, allgemein bekannt. — Boyle ſpricht in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) von den Niederſchlägen, welche Alaun und Potaſche, oder Bleieſſig, mit verſchiedenen Farbeſtoffen hervorbringen. — Die Anwendung der Zinnſolution zu der Färberei wurde durch Drebbel im Anfange des 17. Jahrhunderts entdeckt. Alle Nachrichten ſtimmen darin überein, daß dieſe Entdeckung durch Zufall gemacht worden ſei; Einige (ſo z. B. Fr. Hoffmann in der Vorrede zu ſeiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum) geben an, Drebbel habe eine Farbebrühe aus Cochenille und Salpeterſäure dargeſtellt, und den Zuſatz von Zinnfeile verſucht, um die Säure abzuſtumpfen; Andere (ſo z. B. Beckmann) berichten, Drebbel habe einen Cochenilleauszug mit Waſſer gemacht, um Thermometer damit zu füllen, und mit dieſem habe ſich zufällig Königswaſſer gemiſcht, welches aus einem am Fenſter ſtehenden Glaſe über das Zinn, womit die Scheiben vereinigt waren, ausgelaufen ſei, und die kirſchrothe Farbe in die ſcharlachrothe verwandelt.

Zu der Erkenntniß, daß Farbestoffe mit der zu färbenden thierischen oder vegetabilischen Faser eine wirkliche Verbindung eingehen, gelangte man erst spät; lange glaubte man, die Farbetheilchen seien in den Zwischenräumen der gefärbten Substanzen nur mechanisch niedergeschlagen. Noch Hellot, welcher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1740 und 1741 zuerst allgemeinere theoretische Ansichten über den Färbeproceß aussprach, war dieser Ansicht. Nach ihm besteht das Färben der Wolle darin, daß ihre Oberfläche gereinigt, ihre Zwischenräume vergrößert, mit Farbestoff angefüllt und dann so zusammengezogen und verkleinert werden, daß die Farbetheilchen darin zurückgehalten werden; eine ächte Farbe wirke durch ihre adstringirende Kraft, indem sie die Fasern der Wolle um sich her zusammenziehe; der Nutzen der Alaunbeize beruhe auf der Bildung einer Lackfarbe, welche in den Zwischenräumen der Wolle niedergeschlagen werde; unächte Färbung könne verbessert werden durch Kochen des gefärbten Zeuges mit Alaun oder Weinstein, welche die Fasern des Zeuges zusammenziehen und die Farbetheilchen in die Zwischenräume der Wolle ganz eigentlich einkleben; endlich werden diese Farbetheilchen noch mehr befestigt durch die Zusammenziehung, welche die Poren der heiß gefärbten Wolle bei dem Abkühlen erleiden. — Daß das Färben nicht bloß auf einer mechanischen Einschließung von Farbetheilchen in die Zwischenräume der zu färbenden Substanz beruhe, suchte Macquer, welcher sich viel mit der Ausbildung der Färbekunst beschäftigte, namentlich 1778 in seinem Dictionnaire de chymie zu erweisen. Wenn man gleiche Gewichte Wolle und Seide mit derselben Menge Farbebrühe von Cochenille behandle, so werde die erstere viel gesättigter gefärbt als die letztere; dies könne nicht, wie es bis dahin geschehen sei, durch die Annahme erklärt werden, die Zwischenräume der Wolle seien größer, und nehmen daher auch gröbere Farbetheilchen auf, die der Seide aber so klein, daß sie nur die feinsten, also weniger, Farbetheilchen aufnehmen können, — denn die Farbebrühe werde durch die Seide noch mehr entfärbt, als durch die Wolle. Es müsse also noch eine andere Ursache hier mitwirken, als die Verschiedenheit in der Größe der Poren; es müsse eine chemische Anziehung zwischen der zu färbenden Substanz und dem Farbestoff stattfinden. Es wurde diese Ansicht bald allgemein angenommen. — Macquer unterschied auch die Farbestoffe in zwei Klassen, je nachdem sie unmittelbar sich mit dem Zeuge fest verbinden, oder je nachdem das letztere erst durch Beizen vorgerichtet werden muß; er betrachtete die ersteren als bestehend aus einem seifenartigen

Theoretische Ansichten über das Färben.

Theoretiſche Anſichten über das Färben

Extractivſtoff und einem erdig-harzigen Beſtandtheile (auf der Vereinigung des letzteren mit der Faſer des Zeuges, auf der Zerſetzung des ganzen Farbeſtoffs und der Vereinigung des ſeifenartigen extractiven Beſtandtheils mit der Verbindung von Faſer und erdig-harzigem Stoff beruhe es, daß ſolche Farben ſogleich das Zeug dauerhaft färben), die letzteren als bloß beſtehend aus ſeifenartigem Extractivſtoffe (und bei der Anwendung dieſer muß nach Macquer's Anſicht ein Beizmittel das verrichten, was bei den anderen der erdig-harzige Beſtandtheil bewirkt). Bancroft, deſſen Experimental researches, concerning the philosophy of permanent colours etc. 1794 zuerſt erſchienen, bezeichnete die Farbeſtoffe, je nachdem ſie in eine dieſer beiden Klaſſen gehören, mit den jetzt noch gebräuchlichen Benennungen ſubſtantive und adjective Pigmente.

Indigo.

Auf die Geſchichte der einzelnen Farbeſtoffe iſt hier nicht einzugehen; nur in Beziehung auf eine Subſtanz, welche in neuerer Zeit zu ſo vielen wichtigen Unterſuchungen das Material geliefert hat, will ich hier Einiges über die früheren Kenntniſſe und Anſichten mittheilen.

Der Indigo war den Alten bereits bekannt; dieſes Farbematerial wurde vorzugsweiſe als Indiſches, Indicum, bezeichnet, welches Beiwort indeß auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde, wie denn z. B. Indicum nigrum fein präparirte Kohle, indiſche Tuſche, bezeichnete. — Von dem eigentlichen Indigo ſprechen Dioskorides und Plinius. Der Erſtere ſagt: *Τοῦ δὲ λεγομένου ἰνδικοῦ τὸ μὲν αὐτομάτως γίνεται, οἱονεὶ ἔκβρασμα ὂν τῶν ἰνδικῶν καλάμων· τὸ δὲ βαφικόν ἐστιν ἐπανθισμὸς πορφυροῦς, ἐπαιωρούμενος τοῖς χαλκείοις, ὃν ἀποσύραντες ξηραίνουσιν οἱ τεχνῖται· ἄριστον δὲ ἡγητέον εἶναι τὸ κυανοειδές τε καὶ ἔγχυλον, λεῖον* (Von dem ſogenannten Indigo entſteht eine Art von ſelbſt, gleichſam wie ein Auswurf aus den indiſchen Rohren; eine andere Art, mit welcher gefärbt wird, iſt ein purpurfarbiger Schaum, der oben in den Keſſeln ſteht, und welchen die Künſtler abſondern und trocknen; für den beſten wird der gehalten, welcher bläulich, und ſaftig und zart iſt). Plinius berichtet: Ab hoc maxima auctoritas Indico. Ex India venit, arundinum spumae adhaerescente limo; quum teritur, nigrum; at in diluendo mixturam purpurae caeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officinis innatans cortinis, et est purpurae spuma. Qui adulterant, vero Indico tingunt stercora colum-

bina, aut cretam Selinusiam, vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpurae. Indigo.

Der Indigo ſcheint damals, bei den Griechen und Römern wenigſtens, weniger zum Färben, als in der Malerei und auch in der Medicin angewandt worden zu ſein. Die arabiſchen Schriftſteller erwähnen des Indigo's als einer Medicin und als eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde ſein Gebrauch in letzterer Beziehung in Europa ſeit dem Anfange des 16 Jahrhunderts, wo man anfing, ihn auf dem Seewege von Oſtindien zu beziehen. Die Einführung des Indigo's verdrängte in der Färberei den Gebrauch des Waids und verminderte den Gewinn, welchen viele Länder Europa's bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Frankreich 1598 und ſpäter noch öfter, und in Deutſchland 1577 die Anwendung des Indigo's geſetzlich verboten wurde.

Später verſuchte man, aus dem Waid die blaue Farbe im reineren Zuſtande darzuſtellen. Hellot ſchlug bereits in ſeiner Unterſuchung über die Färbekunſt vor, die Waidpflanze ebenſo wie die Indigopflanze zu bearbeiten, um aus der erſteren eine ähnliche Farbe zu erhalten. Viele Verſuche wurden hierüber angeſtellt; die Unterſuchungen, aus welchen zuerſt die Uebereinſtimmung der blauen Farbe im Waid mit dem Indigo hervorging, führten Planer und Trommsdorff aus, und publicirten ſie in den Schriften der Churmainziſchen Akademie der Wiſſenſchaften zu Erfurt für 1778 und 1779 (auch abgeſondert als »Unterſuchung der blauen Farbe im Waidkraut« 1780); an der Farbe aus dem Waid bemerkten ſie zuerſt die Sublimirbarkeit. Daß der gewöhnliche Indigo unverändert ſublimirt werden könne, erwähnen bald darauf O'Brien in ſeiner Schrift: on calico-printing, u. A.

Daß die Zeuge aus der Indigoküpe mit grüner Farbe kommen und erſt an der Luft blau werden, wurde auf ſehr verſchiedene Weiſe erklärt. Hellot meinte 1740, dieſe Farbenänderung beruhe auf dem Weggehen von flüchtigem Laugenſalz; Macquer 1778, ſie werde durch die Einwirkung der Kohlenſäure der Atmoſphäre hervorgebracht; Planer und Trommsdorff zu derſelben Zeit, in der Farbe des Waids ſei blauer Farbeſtoff neben einem gelben in Waſſer löslichen und neben flüchtigem Alkali enthalten, welche zuſammen eine grüne Farbe geben, aber an der Luft tropfe die gelbe Farbe ab, das Alkali verfliege und der blaue Farbeſtoff bleibe allein zurück. Daß der Indigo durch Sauerſtoffentziehung löslich werde und die blaue Farbe verliere,

an der Luft aber ſie durch Sauerſtoffabſorption wieder erhalte, erkannten die erſten Antiphlogiſtiker, welche dem Färbeproceß ihre Aufmerkſamkeit zuwandten; ſo z. B. Bertholle t 1791.

Pikrinſalpeterſäure. Woulfe gab in den Philosophical Transactions für 1771 an, daß man durch Behandlung von Indigo mit Salpeterſäure eine gelbe Flüſſigkeit erhalte, welche Leinwand und Seide gelb färbe; ähnliche Beobachtungen machten in der nächſten Zeit noch mehrere Chemiker, ſo z. B. Quatremère Diſjonval, welcher 1780 in den der Pariſer Akademie vorgelegten Memoiren eine Unterſuchung des Indigo's publicirte, und angab, daß Salpeterſäure mit dieſer Farbe eine Maſſe bilde, welche die Haut ſafrangelb färbe. Die Bildung eines eigenthümlichen, bitter und ſauer ſchmeckenden Körpers bei dieſer Operation erkannte J. M. Hausmann 1788 Dieſelbe Subſtanz im kryſtalliſirten Zuſtande erhielt Welter 1799 aus Seide mittelſt Salpeterſäure; er ſtellte das Kaliſalz dar, und beobachtete, daß es in der Hitze wie Schießpulver verpufft. Jene Subſtanz wurde nach ihm häufig als Welter's Bitter bezeichnet. Liebig benannte ſie 1827 als Kohlenſtickſtoffſäure, Berzelius als Pikrinſalpeterſäure (πικρός, bitter), Dumas 1836 als Pikrinſäure.

Zucker; Stärkmehl.

Der Rohrzucker war den Alten bekannt, aber nur als eine seltenere und vorzugsweise zum Arzneigebrauch angewandte Substanz. Dioskorides sagt darüber, wo er vom Honig handelt: *Καλεῖται δέ τι καὶ σάκχαρον, εἶδος ὂν μέλιτος ἐν Ἰνδίᾳ καὶ τῇ εὐδαίμονι Ἀραβίᾳ πεπηγότος, εὑρισκόμενον ἐπὶ τῶν καλάμων, ὅμοιον τῇ συστάσει ἁλσὶ, καὶ θρανόμενον ὑπὲρ τοῖς ὀδοῦσι, καθάπερ οἱ ἅλες* (Einiger [Honig] wird auch Zucker genannt, eine Art geronnenen Honigs in Indien und dem glücklichen Arabien, an Rohren sich findend, in der Consistenz dem Salze ähnlich, und mit den Zähnen zerreiblich, wie Salz); Plinius: Saccharon et Arabia fert, sed laudatius India; est autem mel in arundinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplissimum nucis avellanae magnitudine, ad medicinae tantum usum. Einige haben geglaubt, es sei hier unter Saccharum verstanden, was sonst als Tabaschir bezeichnet wird (die größtentheils aus Kieselerde bestehenden Ablagerungen in den Bambusrohren), Andere haben diese Stellen auf Rohrzucker bezogen, was richtiger zu sein scheint, da Dioskorides der Auflöslichkeit der von ihm besprochenen Substanz in Wasser erwähnt. Die arabischen Aerzte und die nach ihrem Muster gebildeten abendländischen Mediciner erwähnen des Rohrzuckers in ähnlicher Weise. Im 12. Jahrhundert soll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden sein; gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madera und 1506 nach Westindien verpflanzt, und die Ausfuhr des Zuckers von hier aus ließ ihn in Europa verbreiteter werden. Libavius erwähnt in seiner Alchymia (1595) des sacchari crystallini, quod candi appellant, und empfahl, den Madera- Rohrzucker.

Rohrzucker. Zucker mittelst Eiweiß zu reinigen; Angelus Sala im Anfange des 16. Jahrhunderts beschrieb in seiner Saccharologia die Reinigung durch Eiweiß und Kalkwasser.

Die Versuche, aus europäischen Gewächsen Zucker darzustellen, wurden durch Marggraf's Untersuchungen (in den Schriften der Berliner Akademie für 1747) über die Ausziehung von Zucker aus mehreren Wurzeln vorbereitet. Marggraf zeigte hier, daß der Zucker fertig gebildet in mehreren Wurzeln enthalten sei (früher hatte man, z. B. Glauber in den Anmerkungen zu dem Anhange zu seinen Furnis philosophicis. 1660, geglaubt, der Saft des Zuckerrohrs sei an und für sich nur eine honigartige Masse, welche erst durch chemische Behandlung in krystallisirbaren Zucker verändert werde). Er führte zur Ermittelung des Zuckergehalts die Methode ein, die zu untersuchende Substanz mit sehr starkem Weingeist in der Hitze zu behandeln, und auskrystallisiren zu lassen; den Zucker könne man auch so darstellen, daß man den ausgepreßten Saft sich absetzen lasse, koche, abschäume, mit Eiweiß und Ochsenblut reinige, zur Syrupsconsistenz abdampfe und krystallisiren lasse. So erhielt er krystallisirten Zucker aus mehreren Rübenarten, am meisten aus dem weißen Mangold. Marggraf's Entdeckung im Großen anzuwenden, versuchte zuerst Achard, von 1796 an; zu Cunern in Schlesien legte er eine Versuchsanstalt für die Bereitung des Runkelrübenzuckers an. Von 1799 an wurde in Deutschland über diesen Gegenstand viel experimentirt und mehr noch geschrieben; ernstlicher und im Großen wurde dieser Fabricationszweig erst betrieben, als er durch die Continentalsperre begünstigt wurde.

Lange Zeit wurde der Zucker für ein Salz gehalten, nach der Begriffsbestimmung, wie man sie früher dem letzteren Worte beilegte (vergl. Theil III, Seite 4 ff); die Meisten hielten den Zucker für das wesentliche Salz des Zuckerrohrs, ebenso wie der Weinstein als das wesentliche Salz des Weinstocks, das Kleesalz als das wesentliche Salz des Sauerklee's u. s. w. betrachtet wurden. Die letzten Phlogistiker hielten den Zucker für einen dem Schwefel analog zusammengesetzten Körper; Zucker bestehe aus Säure (die man durch Einwirkung der Salpetersäure isoliren könne) und brennbarem Wesen. Lavoisier betrachtete den Zucker als ein vegetabilisches Oxyd (eine sauerstoffhaltige organische Verbindung, die nicht sauer ist), und bemühte sich bereits, seine quantitative Zusammensetzung zu ermitteln (vergl. Seite 256).

Des Milchzuckers erwähnt zuerst Fabrizio Bartoletti (geboren 1586, Professor zu Bologna und Mantua, gestorben 1630) in seiner Encyclopaedia hermetico-dogmatica (1619); Molken sollen im Wasserbade abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und coagulirt (krystallisirt) werden. Bartoletti nannte diesen Körper manna oder nitrum seri lactis. Besonders bekannt wurde derselbe durch Ludovico Testi von Reggio (gestorben 1707), welcher ihn als eine sehr wirksame Arznei anpries; seine Relazione concernente il zuccaro di latte erschien 1698. In Rücksicht auf den Schriftsteller, welcher des Milchzuckers zuerst gedenkt, schlug Bergman vor, diesen galacticum Bartoleti zu nennen. Welche Ansichten man in der letzten Zeit des phlogistischen Systems über diesen Körper hatte, wurde Seite 357 besprochen. Milchzucker.

Daß in süßen Früchten, im Honig u. a. sich ein zuckerartiger Stoff befindet, war schon im 17. Jahrhundert erkannt. Glauber spricht bereits (in den »Annotationibus über den Appendicem zu den Furnis novis philosophicis« 1660) von dem Absatz eines körnigen Zuckers in Rosinen, aus dem eingedickten Most, aus dem Honig, aus dem Safte von süßen Kirschen und Birnen; ähnlich Juncker in seinem Conspectus chemiae (1730) und mehrere Andere. Marggraf scheint 1747 den in den Rosinen enthaltenen Zucker nicht für eigentlichen Zucker gehalten zu haben, wenigstens bezeichnete er ihn nur als eine Art von Zucker. Lowitz zeigte 1792, daß aus dem durch Kohlen gereinigten Honigsyrup sich eine körnige Concretion absetze, welche aber nicht wie gemeiner Zucker zum Krystallisiren zu bringen sei, weshalb er sie als eine eigene Art von Zucker unterschied. Auf denselben Grund hin unterschied Proust 1802 den Zucker aus dem Moste von dem gemeinen Zucker. Traubenzucker.

Marggraf berichtete 1747, der eingedickte Birkensaft gebe etwas, was eher Manna als Zucker zu nennen sei. Lowitz fand 1792, in dem Honig sei neben dem in Körnern sich absetzenden Zucker noch ein anderer, nur schwer in trockne und feste Form zu bringender, Zucker enthalten. Vauquelin untersuchte 1799 den Birkensaft, fand ihn gährungsfähig, konnte ihn aber nicht zum Krystallisiren bringen, und schloß hieraus, der darin enthaltene Zucker sei von dem des Zuckerrohrs verschieden. Deyeux unterschied 1799 den Schleimzucker (le mucoso-sucré) von dem eigentlichen Schleimzucker.

Zucker, und gab als Kennzeichen des erſteren an, nur eine ſyrupartige, nicht aber eine kryſtalliniſche Conſiſtenz annehmen zu können.

Nach dieſen Vorarbeiten unterſchied endlich Prouſt 1807 als verſchiedene Zuckerarten den Rohrzucker, den Traubenzucker, mit welchem der körnige Zucker aus dem Honig übereinkomme, den Schleimzucker, und zeigte damals auch zuerſt die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Stärkmehl. Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelſt Schwefelſäure entdeckte Kirchhoff 1811, die durch Kleber erfolgende derſelbe 1814. — Das Stärkmehl ſelbſt war bereits den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieſes Mehl ohne einen Mühlſtein bereitet wird (ἀ privativum, μύλος, Mühlſtein); "Ἄμυλον ὠνόμασται διὰ τὸ χωρὶς μύλου κατασκευάζεσθαι (das Amylon iſt benannt von der Zubereitung ohne Mühlſtein), ſagt Dioskorides, welcher über die Darſtellung des Stärkemehls noch Folgendes berichtet. Das beſte, welches aus Weizen bereitet werde, komme aus Kreta und Aegypten. Der Weizen werde mit Waſſer übergoſſen, bis er aufgeweicht ſei; dann werde er mit Waſſer getreten und gerieben, die Kleie mit einem Siebe weggenommen, das Zurückbleibende durchgeſeiht und ſchnell auf neuen Ziegelſteinen bei ſtarker Sonnenhitze getrocknet, denn wenn es naß bleibe, werde es ſauer. Plinius berichtet: Amylum ex tritico ac siligine, sed optimum e trimestri (fit). Inventio ejus Chio insulae debetur, et hodie laudatissimum inde est; appellatum ab eo, quod sine mola fiat. Proximum trimestri, quod e minime ponderoso tritico. Madescit dulci aqua ligneis vasis, ita ut integatur, quinquies in die mutata. Melius si et noctu, ita ut misceatur pariter. Emollitum prius quam acescat, linteo aut sportis saccatum tegulae infunditur illitae fermento (von dieſem Zuſatz ſagt Dioskorides Nichts), atque ita in sole densatur. — Probatus autem laevore et levitate, atque ut recens sit. — Durch Beccari (deſſen Unterſuchung die Commentarii de Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia enthalten) wurde 1745 das Mehl in Stärkmehl und Kleber zerlegt.

Alkaloide.

In verschiedenen stark wirkenden vegetabilischen Substanzen hatte man schon früher einen eigenthümlichen Bestandtheil angenommen, welcher die Ursache der charakteristischen Wirkungen jener Substanzen sei. So wurde die betäubende Wirkung des Opiums bald einer darin enthaltenen kleberartigen Materie, bald einem narkotischen Extractivstoffe, bald einem flüchtigen Bestandtheile zugeschrieben; von dem letzteren glaubten Einige, er sei in dem Opium an ätherisches Oel, Andere, er sei an die harzigen Theile desselben gebunden. Keine dieser Ansichten ließ sich erweisen; bessere Resultate erhielt man bei der Untersuchung der Chinarinde. Fourcroy unterschied in dieser schon 1791 einen von dem gewöhnlichen abweichenden harzigen Extractivstoff, welchen Vauquelin 1806 bei seiner Untersuchung der verschiedenen Arten von Chinarinde noch reiner darstellte*). Gomes gab 1811 an, wenn man

Alkaloide.

*) Vauquelin bewies damals auch die Eigenthümlichkeit der Chinasäure. Das aus dem Chinaextracte sich absetzende Salz war schon längere Zeit unter dem Namen des wesentlichen Chinasalzes bekannt gewesen; der Graf de la Garaye, welcher in seiner Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et minéraux, par le moyen de l'eau pur (1745) angab, durch anhaltendes Reiben der Arzneistoffe mit Wasser erhalte man die kräftigsten Extracte, — hatte bereits dieses Salzes erwähnt, es aber jedenfalls nur sehr unrein erhalten. Hermbstädt gab 1785 an, es bestehe aus Kalkerde und einer vegetabilischen Säure, wahrscheinlich der Weinsteinsäure; Fr. Chr. Hofmann, Apotheker zu Leer, untersuchte es 1790 und fand die Säure von jeder anderen vegetabilischen verschieden; die Eigenthümlichkeit derselben behauptete auch Deschamps, Apotheker zu Lyon, 1798, aber erst durch Vauquelin's Arbeit wurden alle Zweifel an der Existenz einer besonderen Chinasäure beseitigt.

Chinasäure.

Alkaloide. den geistigen Extract der China wiederholt mit Wasser auswasche, die rothe unauflösliche Substanz trenne, die wässerige Flüssigkeit abdampfe und diesen zweiten Extract mit Kalilösung behandle, so lasse diese einen Körper zurück, welcher in Alkohol löslich sei, und daraus durch Krystallisation oder durch Fällen mit Wasser reiner erhalten werden könne; diesen krystallisirbaren Körper nannte Gomes Cinchonin. Noch mehrere Chemiker arbeiteten über diese Substanz, aber keiner von ihnen erkannte die basischen Eigenschaften derselben; die Existenz der vegetabilischen Basen wurde erst durch Sertürner's Arbeiten über die Bestandtheile des Opiums erwiesen.

Mehrere Chemiker des 18. Jahrhunderts sprechen bereits von einem krystallisirbaren Salze, welches man aus dem Opium erhalten könne. Es ist nicht zu entscheiden, welcher Art dies Salz war, und ob es aus dem Opium oder den zu seiner Behandlung angewandten Substanzen stammte; ein Alkaloid war es wohl nicht, da es von Einigen als ein saures Salz bezeichnet wurde. Die Existenz eines salzartigen Körpers in dem Opium schien sich aber bei genaueren Untersuchungen nicht zu bestätigen; Bucholz, welcher diese Substanz 1802 bearbeitete, versuchte vergebens aus dem wässerigen Extract ein etwa darin befindliches Salz durch Krystallisation zu erhalten.

Derosne, Apotheker zu Paris, publicirte 1803 eine Untersuchung des Opiums; er beobachtete, daß der in der Kälte bereitete wässerige Extract des Opiums, bis zur Syrupdicke abgedampft, durch Zusatz von Wasser getrübt werde, und daß sich ein Niederschlag absondere, in welchem sich eine Menge kleiner Krystalle befinde; er erhielt diese reiner, indem er den Niederschlag in Weingeist auflöste und krystallisiren ließ. Er bemerkte, daß jener Extract durch Alkalien gefällt werde, und daß der Niederschlag einen krystallisirbaren, salzähnlichen Körper enthalte; er hielt diesen für identisch mit dem auf die vorhergehende Weise gewonnenen, nur enthalte er etwas von dem Alkali, womit man ihn niedergeschlagen habe, in eigenthümlicher Verbindung, und deshalb grüne seine Auflösung den Veilchensyrup, was der auf die andere Art erhaltene salzähnliche Körper nicht thue. Es gelang ihm aber nicht, dem durch Fällung erhaltenen Salze diesen Antheil Alkali zu entziehen, so daß es den Veilchensyrup nicht mehr grüne; und auch nicht, dem durch bloße Krystallisation dargestellten durch Auflösen in Säure und Fällen mit Alkali diese Eigenschaft zu ertheilen. Das Opiumsalz, auf welche Art es auch dargestellt war, fand er in Säuren leichtlöslich, und fällbar durch Alkalien; er

betrachtete aber dieſes Salz nicht als eine Baſis, ſondern begnügte ſich, die Alkaloide.
Anſicht widerlegt zu haben, daß ein ſaures Salz in dem Opium enthalten ſei. Dieſes Salz hielt er weiter für eine eigenthümliche Subſtanz, und für einen neuen näheren Pflanzenbeſtandtheil; er prüfte ſeine Wirkung auf Thiere, und fand, daß der Genuß einer kleinen Menge davon ebenſo wirke, wie der einer größeren Quantität Opium.

Bald darauf, 1805, führte Sertürner*) eine Analyſe des Opiums aus, welche 1806 veröffentlicht wurde. In dieſer, ziemlich verworren dargeſtellten, Unterſuchung lehrte er die Mohn- oder Opiumſäure (Meconſäure) als eine eigenthümliche vegetabiliſche Säure kennen, und als eine auszeichnende Eigenſchaft derſelben gab er an, daß ſie Eiſenoxydſalze röthe, ohne einen Niederſchlag damit zu geben; er erhielt dieſe Säure, indem er den Opiumextract mit Ammoniak überſättigte, eſſigſaures Blei oder Barytwaſſer zuſetzte, und den entſtehenden Niederſchlag mit Schwefelſäure zerlegte. In dem Opium entdeckte er weiter einen kryſtalliſirbaren Körper von eigenthümlicher Beſchaffenheit, welcher mit Säuren ſalzartige Verbindungen einzugehen ſcheine; er ſprach die Anſicht aus, dieſer Körper ſei in dem Opium an Mohnſäure gebunden, und er verurſache die eigenthümlichen Wirkungen des Opiums; zum Unterſchiede von dem hypothetiſch angenommenen narkotiſchen Stoffe nannte er dieſen Körper ſchlafmachenden Stoff (principium somniferum). Am Ende ſeines Aufſatzes verſicherte Sertürner, erſt nach Beendigung ſeiner Unterſuchung erfahren zu haben, daß auch Derosne einen kryſtalliſirbaren Körper in dem Opium aufgefunden habe; nach Einſicht in die Unterſuchung des letzteren glaube er doch nicht, daß der ſchlafmachende Stoff ſeine den Alkalien ähnliche Eigenſchaften der Beimiſchung der zur Scheidung angewandten Alkalien verdanke, ſondern er betrachte dieſe Eigenſchaften als charakteriſtiſch für die Miſchung jenes Stoffes ſelbſt.

Dieſe Unterſuchungen wurden in der nächſten Zeit nicht weiter ver-

*) Fr. Sertürner ſtarb, 58 Jahre alt, 1841 als Apotheker zu Hameln. Von ihm erſchienen: »Kurze Darſtellung einiger Erfahrungen über Elementarattraction, mindermächtige Säuren und Alkalien. Weinſäuren, Opium u ſ. w.« (1820); »Entdeckungen und Berichtigungen im Gebiete der Chemie und Phyſik, oder Grundlinien eines umfaſſenden Lehrgebäudes der Chemie« (auch unter dem Titel: »Syſtem der chemiſchen Phyſik«; 2 Thle., 1820 und 1822); »Annalen für das Univerſalſyſtem der Elemente« (1. bis 3. Band; 1826—1830), und andere, namentlich mediciniſche, Schriften.

Alkaloide. folgt; die Aufmerksamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenständen zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganischen Alkalien, welche in der nächsten Zeit das Interesse vielfach in Anspruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Existenz einer organischen Verbindung, welche alkalische Eigenschaften besitzen solle, unbeachtet bleiben. Erst spät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieser Chemiker schon am Ende des Jahres 1804 der Pariser Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Wasser aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederschlag gebe, welcher aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirte, dem Alkohol die Eigenschaft mittheile, den Veilchensyrup zu grünen, sich in Säuren löse und durch Alkalien daraus wieder fällen lasse. Er bezeichnete diesen krystallinischen Körper als eine neue matière végéto-animale (stickstoffhaltige) toute particulière, ohne jedoch bestimmter ihre alkalischen Eigenschaften hervorzuheben. Er glaubte, dieser Körper sei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Barytsalz man aus dem wässerigen Extracte des Opiums, nachdem die vorerwähnte Substanz mittelst Kali, Natron oder Ammoniak ausgeschieden worden sei, durch Zusatz von Barytwasser erhalten könne; dieses Barytsalz zersetzte er mit Schwefelsäure, und erhielt so eine Auflösung einer vegetabilischen Säure, welche Eisenvitriollösung roth färbe; diese Säure bezeichnete er gewöhnlich als acide de l'opium, gab aber auch an, er sei geneigt zu glauben, sie sei vielleicht nur Aepfel- oder Essigsäure, welche durch eine Beimischung oder einen anderen Umstand modificirt sei.

Die allgemeinere Aufmerksamkeit auf die Existenz organischer Basen erregte erst eine Abhandlung Sertürner's »über das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure, als Hauptbestandtheile des Opiums«, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Wasser (oder besser, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Essigsäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphium, und reinigte es mittelst Alkohols; er bewies seine basischen Eigenschaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches sich zunächst dem Ammoniak anschließe. Er untersuchte auch die Meconsäure genauer, und gab an, man könne sie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entsteht, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Derosne erhaltenen krystallisirbaren Körper hielt er damals für basisch meconsaures Morphium. Letztere Ansicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Existenz

zweier verſchiedener baſiſcher Körper im Opium, von welchen der eine nach Sertürner als Morphium (wofür Gay-Luſſac Morphin vorſchlug), der andere als Narkotin bezeichnet wurde. Alkaloide.

In den nächſten Jahren, nachdem dieſe Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auffindung von vegetabiliſchen Salzbaſen. Ein Regiſter über die Entdeckung aller hierhergehörigen Subſtanzen iſt hier nicht zu geben; hervorzuheben ſind hier nur die Verdienſte, welche ſich zu jener Zeit beſonders Pelletier und Caventou um dieſen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier unterſuchte auch zuerſt, gemeinſchaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zuſammenſetzung einer größeren Anzahl von organiſchen Baſen genauer.

Verbesserungen und Zusätze.

I. Theil.

Seite 35, Zeile 16 von unten, lies »Salmiak« statt »Alaun«.

Ebendaselbst, Zeile 14 von unten, lies »Alaun, ist« statt »Salmiak, ist sehr«.

Seite 56, Zeile 14 von oben, lies: »de investigatione perfectionis metallorum oder De investigatione magisterii«.

Seite 74, Zeile 5 von oben, lies: »wie das Compound of Alchymie oder Liber duodecim portarum«.

Zu Seite 175, Zeile 1—3 von unten: Es ist hier unrichtig angegeben, daß Kunkel die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Verdichtung von Feuermaterie zugeschrieben habe; er berichtet nur, daß dies seiner Zeit die fast allgemein herrschende Ansicht war (vergl. Theil III, Seite 125 f.).

Seite 176, Zeile 3 von unten, lies 1679 statt 1689.

Seite 193, Zeile 3 u. 4 von oben, lies »zuerst 1723« statt »erst nach des Verfassers Tode (1738)«.

Seite 199, Zeile 7 von unten, lies »die« statt »die Möglichkeit der«.

Seite 236, Zeile 21 von oben, setze zu: »— Das von Cavendish über seine Arbeiten geführte Tagebuch ist theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 publicirt.«

Seite 242, Zeile 20 von oben, lies »Wasserstoff« statt »Wasser«.

Seite 260, Zeile 17—19 von oben, lies »Er zeigte, daß bei der Reduction der edlen Metalle Feuerluft frei wird« statt »Er zeigte, daß — — — werden«.

Seite 269, Zeile 3 von unten, lies »genaueren« statt »genauen«.

Seite 336, Zeile 11 von oben, lies »quantitative« statt »qualitative«.

Zu Seite 347, Zeile 17 von oben. Es ist hier unrichtig angegeben, Klaproth habe das Aufschließen mittelst kohlensauren Baryts zuerst angegeben. Vergl. Theil IV, Seite 72 f.

Seite 355, Zeile 8—11 von oben, lies: »sein Manuel de l'essayeur erschien zuerst 1799, und wurde 1800 von Wolff in die deutsche Sprache übersetzt (Handbuch der Probirkunst) und von Klaproth mit Anmerkungen begleitet« statt »eine Anleitung — — — heraus«.

Seite 364, Zeile 3 von unten, setze zu: »Dalton starb 1844«.

Seite 382, Zeile 4 von unten, schalte ein: »1802 erschien von ihm A Syllabus of a course of lectures on Chemistry, delivered at the Royal-Institution of Great-Britain«.

Seite 401, Zeile 3 von unten, lies: »Pontin zu der Untersuchung des Ammoniumamalgams (1808)« statt »des Ammoniumamalgams (1808)«.

Seite 428, Zeile 9 von unten, lies »später« statt »jetzt«.

II. Theil.

Seite 12, Zeile 4 von unten, setze zu: »Als sein Todesjahr wird 1678 angegeben«.

Seite 28, nach Zeile 19 von oben, schalte ein:

Seit Welter's Empfehlung sind die Sicherheitsröhren in häufigerem Gebrauch, aber schon im 17. Jahrhundert kannte sie Glauber, und wandte sie wie ein Sicherheitsventil an. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten im fünften Theile folgende Stelle: »Es werden Stöpffel in die Phiolen geschliffen, darin man etwas figiren will, auf daß man solche nicht verlutiren darf, sondern nur den Stopffel darein setzet, und ein bleyern Hütlein darauf hencket, wofern die spiritus durch übel Regierung des Fewers zu stark getrieben würden, das Glaß nicht zerspringe, sondern den Stöpffel etwas auffheben und Lufft schopffen könne, weilen denn solcher mit einem bleyern Hütlein beschweret ist, alsobald wieder darauf sitzet, und die Phiol wieder geschlossen ist, und ist dieser Modus, die Phiolen zu stopffen, viel besser, als wann solches mit Kurck, Wachs, Schwefel oder anderen Dingen geschehen wäre; denn wenn ja übersehen wird, daß das Fewer zu starck gehet, gleichwohl das Glaß nicht brechen kann, sondern so offt der spiritus zu viel werden, der Stöpffel nur ein wenig ausläßt, und das Glaß gantz bleibet. Wiewol nun dieser modus besser als der bekandte ist, so ist doch noch ein besserer, die spiritus zu halten, und doch kein Glaß brechen kann. Nemlich dieser, daß man eine krumme gläserne Röhren machen lasse, nach beygesetzter Figur« (es ist eine ∪ förmige Rohre abgebildet, die auf eine Phiole paßt), »in welcher Bauch man ein oder zwei Loth Mercurii vivi leget, und setzet diese Sackröhren mit dem Mercurio auf die Phiol, darin die materi zu fixiren ist, und verlutire solche auf die Phiol, so kann die Phiol nimmermehr brechen.«

Zu Seite 44. Die Anwendung des Löthrohrs zu chemischen Zwecken geschah schon früher, als am angeführten Orte angegeben ist. Weniger gehört hierher, daß schon in dem Liber mutus (vergl. Theil II, Seite 224), welches in Mangets' (1702 erschienener) Bibliotheca chemica aufgenommen ist, über dessen Alter und Verfasser man aber nichts weiß, ein Alchemist abgebildet ist, welcher ein Glasgefäß mit dem Löthrohre zuschmilzt. Aber ich habe gefunden, daß schon Stahl sich des Löthrohrs ganz chemisch bediente; in seinem (1702 zuerst erschienenen) Specimen Becherianum beschreibt er das Verhalten des Antimonkalks und des Bleikalks, wenn sie auf einer Kohle mit einem tubulo caementatorio aurifabrorum (»Löthrohrichen« verdeutlicht er noch ausdrücklich) erhitzt und reducirt werden.

Zu Seite 49, Zeile 15 von unten, setze zu: »Th. v. Saussure starb 1845«.

Seite 52, Zeile 4 von oben und 10 von unten, setze »im IV. Theile« statt »im III. Theile«.

Seite 98, Zeile 11 von oben, ſchalte nach »Reflexionsgoniometers« ein »(1810)«.
Seite 100, Zeile 1 von unten, ſtreiche von »wurde er ꝛc.« bis »Jahre« Zeile 16 von unten der folgenden Seite.
Seite 126, Zeile 12 von unten, ſtreiche weg »1639«.
Seite 172, Zeile 6 von unten, lies »alchemiſtiſche« ſtatt »juriſtiſche«.
Seite 221, Zeile 1 von oben, lies 1670 ſtatt 1750.
Seite 300, Zeile 2 von unten ſchalte hinter »vier« ein »auszugsweiſe«.
Zu Seite 362, Zeile 4 von oben. Metallfällungen ſind ſchon vor Baſilius' Zeit beobachtet worden. So kannte ſchon Theophraſt die Fällung des Queckſilbers durch Kupfer (vergl. Theil IV, Seite 172).

III. Theil.

Seite 64, Zeile 4 von unten, lies »potissimum« ſtatt »postissimum«.
Seite 92, Zeile 7 von unten, lies 1725 ſtatt 1742.
Seite 94, Zeile 15 von oben ſchalte hinter ferrum ein: »Anhangsweiſe handelt er das Queckſilber bei dem Silber ab«.
Seite 96, Zeile 3 von oben, ſtreiche weg »ſpäter gemachte«.
Seite 191, Zeile 7 von oben, lies »Sylvius'« ſtatt »van Helmont's«.
Seite 270, Zeile 15 von oben, lies »zu wenig beachtet« ſtatt »gar nicht mehr benutzt«.
Zu Seite 306, Zeile 9 bis 5 von unten. Schon Stahl erwähnt in dem Specimen Becherianum (1702), daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird.

Register.

I. Namenregiſter.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo ſich biographiſche und andere allgemeinere Notizen finden.

Abich IV, 369.
Abul-Haſſan-Hebatollah II, 107.
Achard II, 135. III, 211, 217, 258, 369. IV, 38, 68, 74, 225, 404.
Acoſta IV, 198.
Adet I, 244. II, 424. III, 164, 294, 295. IV, 338.
Aegypter I, 22, 38, 39 (vergl. auch Alexandriner).
Aenäas Gazäos II, 153, 235.
Aetius III, 237. IV, 357.
Agarthides II, 37.
Agricola I, 90, 91, **104—107.** II, 10, 21, 25, 29, 42, 54, 55, 81, 126, 127. III, 4, 64, 92, 105, 221, 222, 228, 229, 238, 241, 253, 301, 302, 336, 339, 340, 367, 368. IV, 51, 59, 62, 72, 78, 83, 111, 112, 115, 117—119, 122, 123, 128, 137, 139, 141, 146, 147, 150—152, 171, 176, 185, 198, 201, 207, 234, 340, 357, 361, 368.
Albertus Magnus I, 48, **60—63,** 64. II, 22, 28, 40, 53, 125, 147, 157, 162, 165, 184, 185, 200, 271, 287, 288. III, 63, 99, 104, 130, 152, 221, 226, 228, 303, 304, 322, 323, 349. IV, 7, 10, 21, 83, 92—94, 110, 115, 116, 132, 133, 147, 185, 189, 196, 200.
Albucaſes I, 48, **57.** II, 20, 28, 107. III, 238, 239. IV, 144, 274, 333.
Alexander von Aphrodiſia II, 5, 27.
Alexandriner I, 50 (vergl. auch Aegypter).
Algarotus IV, 109.
Allen (B.) IV, 51.
Allen (W.) III, 292.
Almamon I, 51.
Almanſur I, 51. II, 201.
Almotaſem I, 51.
Alphons X. von Kaſtilien II, 185, 193.
Alzaharavius, ſiehe Albucaſes.
Ammermüller III, 372.
Ampère III, 250, 370. IV, 270.
Anaragoras II, 269.
Anarimander II, 269.
Anarimenes I, 29. II, 268.
Andreä, J. V. II, 188.
Andromachus II, 106.
Angelini III, 372.
Antinori III, 211.
Apicius IV, 27.
Aquino, Thomas von, II, 165, **184,** 217. IV, 71, 94, 197, 342.
Araber I, 42, 51, 58. Alchemie bei ihnen II, 155.
Arago III, 273, 292.
d'Arcet II, 22, 131. III, 291, 292, 369. IV, 15, 18, 39, 137, 207.
Archigenes II, 52.
Archimedes II, 37.
Arfvedſon I, 353, 392, 402. III, 24, 325. IV, 41, 82, 88.
Argand II, 23.
Ariſtoteles I, **27—31,** 32, 109, 119. II, 26, 269. III, 2, 23, 188, 252. IV, 3, 89, 113.
Ariſtoteles, der angebliche, II, 149.
Armet III, 354.
Arnold Villanovanus, ſiehe Villanovanus.
Arrian III, 237.

Artephius II, 181.
Arvidſon IV, 311. 363.
Asclepios I, 26.
Asgill II, 239.
Attalus IV, 384.
Augurelli II, 195.
Auguſt v. Sachſen II, 175. 198.
Auſtin III. 247.
Avenzoar I, 48. **57.** II, 107.
Averami III, 291.
Averrhoës I, **58.**
Avicenna I, 48. **57.** 85. 94. II, 81. 88. 107. III, 238. 339. IV, 90. 91. 115. 280.

Baco, Roger I, 48. 52. **63—65.** 66. 67. 68. 96. II, 157. 162. 163. 184. 225. 229. III, 99. 221. 222. 226. 339. 340. IV, 110.
Baco von Verulam I, **144.** 162. 164. II, 61.
Bähren s II, 257.
Balard III, 365. 372.
Balduinus (Baldewein) II, 230. III, 234. 327. IV, 50.
Bancroft II, 136. IV, 400.
Barba II, 126 III, 341.
Barbara, deutſche Kaiſerin, II, 195.
Barbaroſſa IV, 181.
Barchuſen II, 116. **286—288.** IV, 192. 194. 361.
Barner II, **13.**
Baron III, 56. **343.** IV, 62.
Barruel IV, 225.
Barth IV, 191.
Bartholin I, 91. **133.** II, 115. III, 254. IV, 395.
Bartoletti IV, 405.
Baſilius Valentinus I, 48. **74—80.** 86. 88. 96. II, 9. 23. 26—28. 41. 53. 111. 125. 158. 164. 167. 179. 184. 217. 222. 229. 236. 272. 292. 362. III, 3. 9. 28. 42. 64. 92. 94. 95. 99. 100. 177. 221. 223. 228. 229. 238. 239. 343—245. 250. 251. 260. 273. 297. 302—305. 311. 314. 323. 340. 346. 347. 349. 351. 367. IV, 6. 10. 21. 50. 59. 83. 90. 92. 93. 98—110. 115. 116. 122. 123. 136. 139. 141. 144. 147. 150. 161—163. 169. 170. 174. 175. 177. 180. 181. 188—191. 195. 198. 199. 201. 204. 209—211. 217. 275—277. 279. 282. 288. 299. 300. 307. 309. 312. 333. 336. 339—341. 343. 389.
Baſſe IV, 310.
Baudrimont II, 260.
Bauhin IV, 362.
Baumé II. 23. **115.** 299. 414. III. 37. 48. 71. 140. 147. 148. 156. 159. 163. 184. 227. 240. 292. 318. 341. 344. IV, 34. 62. 91. 103. 183. 187. 214. 223. 304. 310. 373.
Bayen III. 72. 144. **145. 146.** 174. 206. IV, 94. 183.
Baylies IV, 377.
Beccari IV, 406.
Beccaria III, 140. 173.
Becher I, 150. 158. **177—180.** 182. 185. 186. 192. 193. 214. II. 21. 60. 82. 129. 149. 167. 245—250. 277. 288. 308. III. 5. 13. 44. 52. 101. 108—111. 121. 137. 170—174. 253. 260. 263. 298. 335. 342. 352. IV. 70. 74. 91—93. 97. 101. 106. 139. 161. 171. 176. 179. 186. 208. 240. 247. 283. 292. 336. 337. 344. 345. 352. 384.
Beckmann II, 133. IV, 398.
Beddoes I, 382.
Begatello IV, 42.
Beguin II, **12.** III. 42. 251. IV. 192. 212. 343.
Bellovacenſis ſiehe Vincentius.
Benanci II, 114.
Benzenberg II, 259
Beraud III, 129.
Berengarius Carpenſis IV, 181.
Bergman I, 158. **245—255.** 256. 264. 268. 272. 309. 310. 324. 336. 340. 347. 389. II. 8. 17. 29. 45—47. 64. 65. 70. 71. 74. 80. 84. 85. 87. 88. 129. 132. 255. 279. 290. 297. 300—302. 312—318. 355. 362. 363. 367. 415. 423. 424. III. 6. 10. 49. 52. 53. 56. 69. 71—73. 79. 92. 143. 144. 147. 157. 159. 165. 166. 173. 174. 185. 213. 216. 229. 231. 244. 283—285. 291. 318. 330. 337. 349. 362. IV. 9. 35. 36. 38. 39. 43—45. 55. 63. 64. 68. 69. 72. 73. 78. 80. 82. 85—87. 97. 103. 110. 111. 121. 136. 140. 142. 149. 154. 158. 159. 184. 195. 204. 215. 216. 220. 223. 236. 242. 277. 278. 282. 311. 316. 323. 349. 351. 354. 355. 362. 367. 373. 374. 380. 389. 405.
Bernhardt II, 131. III, 305. 312.
Bernoulli (J.) III. **181.** 227.
Berthier IV, 73.
Berthollet (A.) I. 332. III, 247. 311. 321.
Berthollet (Cl. L.) I. 288. 296. 316. 324. **329—339.** 355. 356. 358. 368. 369. 379. II. 73. 93. 134—136.

Digitized by Google

264. 265. 317—324. 326. 328. 329. 333. 337. 338. 341. 342. 344. 345. 347. 348. 350. 351. 353. 354. 356. 357. 359. 360. 362—364. 366. 367. 369. 370. 372. 373. 375. 376. 378. 379. 381. 382. 384. 385. 387. 388. 390. 391. 393. 394. 396. 397. 399. 400. 402. 403. 405. 406. 408. 409. 411. 412. 414. 415. 417. 418. 420. 421. 423. 424.

148, **153**, 154, 177, 197, 207, 210.
Braune IV, 179.
Bredberg II, 95.
Breithaupt IV, 204.
Bremser IV, 13.
Briſſon III, 292. IV, 278.
Brogniart III, 233.
Broſſan IV, 135.
Browall IV. 92.
Brown IV, 370, 395.
Brugnatelli II, **333**. IV, 154, 317, 358, 379.
Brun III, 131.
le Brune IV, 193.
Brunfels II, **113**. IV, 362.
Buch I, 441.
Buchner IV, 363.
Buchholz (Buchholz) (C. F.) I, 342. II, 76, **118**. III, 54, 150, 158, 301, 310, 365. IV, 14, 49, 82, 89, 112, 145, 154, 155, 161, 188, 358, 377, 386, 408.
Buchholz (W. H. S.) III, 39. IV, 74, 311.
Bucquet I, 325. III, 266, 284. IV, 346.
Budé III, 229. IV, 206.
Buffon II, 84, **311**. III, 96, 118, 174. IV, 62, 74, 81, 177, 224.
Buniva I, 354.
Bunſen IV, 98.
Burrhus ſiehe Borri.
Buſſius IV, 20.
Buſſy III, 92, 289.
Buttmann IV, 86.

Cadet II, 115. III, 246, 292, 293, 344. IV, 37, **98**, 183, 304.
Cäſalpinus II, **403**. III, 132, 238, 290. IV, 152.
Caëtano II, 202.
Cahours I, 426.
Camillus Leonardus IV, 84.
Canton IV, 52.
Cap II, 127.
Cappel II, 167, 254. III, 254.
Cardanus III, **105**, 119, 132, 149. IV, 71, 84, 86, 152, 222, 305.
Carl IV, 185.
Carliſle II, 330. III, 274.
Carny IV, 39.
Carpenſis (Berengarius) IV, 181.
Carter II, 195.
Carteſius II, **386**.
Cartheuſer (F. A.) II, **116**. IV, 9.
Cartheuſer (J. F.) II, **116**. IV, 284.
Caſamila I, 65.
Caſciorolus IV, 42.
Caſtro (Johannes de) IV, 59.
Cavendiſh I, 152, 158, 225, **230—236**, 240, 250, 268, 272, 308—310, 362. II, 70, 329. III, 37, 153, 154, 157, 161, 167, 174, 184, 187, 210, 211, 216, 229, 231—233, 235, 261, 262, 264—273, 276, 277, 283, 285, 288, 306, 315, 348. IV, 9, 35, 49, 96, 179, 249, 296, 412.
Caventou IV, 411.
Chabanneau IV, 225.
Chaptal I, 289. II, **134—137**. III, 214. IV, 64, 338.
Chardenon I, 318. III, 149.
Charlard IV, 94.
Chaſtenay IV, 102.
Chataigne II, 230.
Chauſſier III, 316.
Chenevix I, 363. II, 284. III, 310, 363. IV, 166, **227**, 228, 346.
Cheſne, J. du, vergl. Quercetanus.
Chevallier IV, 380.
Chevillot IV, 89.
Chevreul I, 420. II, 136. IV, 237, 262, 386—389.
Chineſen — Alchemie bei den II, 150.
Chiron I, 26.
Chriſtian IV. von Dänemark II, 171, 199.
Cioni III, 275.
Clajus II, 234.
Clark II, 410. III, 333.
Clarke IV, 44.
Clayton III, 224.
Clemens Alexandrinus II, 146.
Clément II, 136. III, 295, 296, 306, 320, 321, 371.
Cleopatra II, 148.
Clouet IV, 143, 375.
Cluzel III, 321.
Cnöffel IV, 89.
Cnoll III, 341.
le Cointe IV, 206.
Colin III, 366. IV, 320, 329, 372.
Collet-Descotils IV, 80, **229**, 379.
Columella IV, 5.
Condorcet III, 212.
Configliachi II, 333.
Conring I, 91, **134**. II, 247.
Conſtantin von Carthago II, 107.
Conſtantini IV, 350.
Cor (Coeur, Cuer) le, ſiehe Le Cor.
Cordus II, 10, 113. IV, 299, 300, 304, 312.
Cornarius II, 115.
Cornette IV, 305.

Digitized by Google

Cosmus III. von Toscana III, 291.
Coſtäus II, 22.
Courtenvaur IV, 310, 334.
Courtois III, 371.
Core III, 44.
Cramer, J. A. II, **44**. IV, 157.
Crato von Kraftheim II, 29.
Crawford III, 163. IV, 44, 47.
Crell III, 153, 160, **163**, 344. IV, 38, 224, 385, 390.
Crinot II, 175.
Croll I, 90, **112**. II, 114. III, 9, 352. IV, 19, 108, 192, 202, 212, 301, 361.
Cronſtedt II, **45**, 46, 80, 87. III, 92. IV, 42, 78, 85, 157—159, 204, 223.
Crüger IV, 395.
Cruiffhanf II, 331, 332. III, 289, 295, 296, 364. IV, 47.
Cullen I, **226**.
Cunäus II, 328
Curaudau III, 59, 310, 354. IV, 13, 14, 16, 376.

Dabit IV, 317, 324—327, 338.
Daguerre IV, 13.
Dalberg III, 258.
Dalton I, 296, 362, **363—368**, 370, 389, 396. II, 77, 369—374, 377—379, 388—391, 425, 426. III, 287, 299. IV, 262, **412**.
Damocrates II, 105.
Daniel v. Siebenbürgen, Alchemiſt, II, 252.
Darcet vergl. d'Arcet.
Darracq IV, 48, 155, 338.
Davidſon III, 210.
Daviſſon II, 18.
Davy (E.) IV, 226.
Davy (H.) I, 296, 374, **375—383**, 385, 386, 387. II, 137, 281, 282, 332—338, 373, 390, 419, 420. III, 18—21, 60, 80, 81, 83, 92, 167, 188, 217, 236, 247—249, 292, 299, 311, 333—335, 344, 350, 351, 356—358, 360, 361, 363—366, 370—372. IV, 11—18, 45, 46, 55, 66, 70, 75, 110, 151, 185, 194, 226, 412.
Davy, (J.) I, 383. III, 358, 364—366, 371. IV, 129, 130.
Decroizille II, 134.
Dee II, 197, 220.
Dehne IV, 123.
Deimann II, 329. III, 168, 217, 236, 274, 287, 296, 298, 327, 366.
Delametherie, ſiehe Metherie, de la.
Delisle, Romé, II, 80, **85**.
De l'Isle, Alchemiſt, II, 232.
Delius, H. F. II, 29, **63**. IV, 38, 135.
Delle, M. de, II, 196.
Del Rio IV, 80.
Demachy I, 193, 208. II, 116, **131**, 297. III, 26, 46, 147, 159, 189, 257, 258 281, 352. IV, 130, 135, 197.
Demeſte IV, 141.
Democritos I, **27**. II, 20. IV, 70, 161.
Democritos, der angebliche, II, 149, **152**, 162, 232. IV, 28. 185.
Democritus (Chriſtianus) IV, 370.
Deroene IV, 346, 408—410.
Desaguliers II, 328.
Des Cartes, ſiehe Carteſius.
Deschamps IV, 407.
Descotils, ſiehe Collet-Descotils.
Desfoſſes IV, 306.
Desormes II, 136. III, 59, 295, 296, 306, 320, 321, 371. IV, 225.
Deyeux III, 302 IV, 159, 247, 368, 405.
Dickinſon II, 180. III, 255.
Dierbach II, 176. 210.
Diesbach IV, 370.
Dilherr II, **239**.
Diodor II, 121. III, 253.
Dioscorides I, **32**, 33, 36, 41, 52. II, 25, 26, 28, 51, 105. III, 8, 23, 27, 28, 98, 103, 237, 301, 345. IV, 4, 24—27, 47, 48, 51, 56, 79, 89, 90, 97, 100, 104, 107, 113, 114, 116, 121, 132—136, 143, 146, 164, 165, 167—169, 172, 173, 180, 184, 332, 339, 377, 382, 383, 392, 400, 403, 406.
Dippel II, 177. IV, **370**, 394.
Disjonval IV, 402.
Dizé II, 135. IV, 39.
Döbereiner I, 384. III, 169. IV, 81, **226**, 227, 238, 244, 262, 269, 271, 299, 327—329, 338, 356, 364.
Dörrfurt IV, 358.
Dollfuß III, 312.
Donovan IV, 366.
Doſſie II, 131. III, 244, 306.
Dovin III, 240.
Drebbel II, **126**. III, 305. IV, 131, 398.

Dubois II, 206.
Ducas (Michael) IV, 59.
Duchesne, ſiehe Quercetanus.
Duclos II, **61.** III, 120. IV, 354.
Dufay II, 328. III, 330.
Duhamel I, 158, 207, **218—220.** II, 63, 130, 132, 399. III, 55, 69, 240, 259, 330. IV, 31—34, 36, 37, 123, 304, 308, 341. 348.
Dulong I, 384, 401, 411. II, 395, 396. III, **21,** 22, 83, 235, 273, 334, 361, 366. IV, 227, 244, 355.
Dumas I, 296, 315, 404, 418, **421—427,** 437. II, 397. III, 187. IV, 216, 238, 271, 272, 320, 324, 326, 328, 330, 391. 402, 411.
Du Monceau, ſiehe Duhamel.
Durande I, 324. IV, 334, 353, 368.

Ebner IV, 115.
Eck, Paul, III, 119. IV, 199.
Eckartshauſen II, 259.
Edwards IV, 89.
Eggertz IV, 77.
Egypter, ſiehe Aegypter.
Ehrhart III, 368.
Einhof II, 137.
Ekeberg I, 349, 389. III, 92. IV, 68, **77,** 145.
d'Elhujart I, 246. III, 92. IV, 69, 78.
Eller I, 158, **204—205,** 206, 208. II, 398. III, 114, 189, 256, 259.
Elsholz III, 196, 306, 367.
Enée III, 298.
Engelhart III, 333. IV, 162.
Engeſtröm II, 21, 45, 46. IV, 64, 159.
Epicur II, 385.
Eraſtus I, 90, **107.** II, 247.
Erdmann IV, 356.
Erman III, 96. IV, 13, 226.
Ernſt Ludwig von Heſſen-Darmſtadt II, 172, 210.
d'Espagnet II, 219, 223, 234.
Ettmüller II, **12.** IV, 60, 212.
Ettner II, 250.

Fabbroni II, 136. IV, 298.
Fabricius IV, 118.
Falloy II, 113.
Faraday I, 296, 403, **404—410.** II, 340, 410. III, 93, 188, 284, 300, 351, 360, 366. IV, 143, 378.
Fauceby II, 194.
Faujas de St. Fond II, 127.
Du Fay, ſiehe Dufay.
Ferber IV, 162.
Ferdinand III, deutſcher Kaiſer, II, 171, 199, 219.
Feſtus IV, 114.
Le Fèvre, ſiehe Lefèvre.
Figuier III, 289.
Figulus II, 233.
Fiſcher II, 364—366. III, 150. IV, 308, 362.
Flamel I, 48, **72.** II, 157, **174,** 181, 182.
Fontana III, **209,** 258, 288, 289.
Fontainen IV, 74.
Forchhammer IV, 89.
Fordyce III, 150.
Forenſe II, 198.
Formey II, 117.
Fortin III, 272.
Fortunius Licetus III, 327.
Fourcroy I, 289, 296, 316, **324—329,** 350, 353. II, 73, 284, 306, 317, 377, 417, 418. III, 7, 55, 73, 96, 160, 162, 164, 214, 262, 263, 272, 273, 277, 293, 294, 296, 299, 312, 316, 319, 334. IV, 44, 49, 55, 64, 89, 99, 103, 135, 187, 229, 237, 256, 266, 306, 317, 318, 323—327, 332, 335, 252, 353, 357, 360, 363, 364, 368, 375, 380, 381, 386, 394, 407.
Franck v. Franckenau II, 244.
Franklin II, 328
Franz I, deutſcher Kaiſer, III, 291.
Franz Karl, Herzog von Lauenburg, I, 173.
Fremy IV, 145, 387.
Frieben IV, 218.
Friedrich von Holſtein III, 291.
Friedrich II. von Preußen II, 200.
Friedrich von Würtemberg II, 198, 201, 205.
Friedrich Wilhelm von Brandenburg I, 174
Frobenius IV, 299, 302—305, 312.
Fuchs (J. R.) II, **93**—95. III, 372. IV, 72, 104, 130, 188, 204.
Fuchs (L.) II, 113.

Gadolin I, 246, 349. III, 53. IV, 68.
Gahn I, 246, 256, 264, 389. II, **47**—49, 84, 129. III, 330. IV, 43, 77, 354.
Galenus I, **37,** 47, 85, 94, 140. II, 106, 146. III, 28. IV, 10, 180, 383.
Galilei I, **143.**
Galliſch IV, 124.

Galvani II, **329**, 330.
De la Garaye IV, 407.
Garlandus, ſiehe Hortulanus.
Gaßmann II, 187.
Gaultier de Claubry III, 372.
Gay-Luſſac (J.) IV, 365.
Gay-Luſſac (L. J.) I, 296, **368—374**, 379, 380, 429, 431. II, 281, 376—379, 406. III, 18—20, 22, 60, 81, 166, 187, 235, 248, 273, 311, 316, 317, 325, 333, 344, 354—357, 360, 363, 364, 366, 370—372. IV, 13—18, 23, 46, 129, 145, 237, 244, 258—261, 263, 268, 269, 271, 272, 298, 299, 306, 319, 320, 325—327, 353, 378, 379, 411.
Gay-Luſſac u. Thénard I, **385—388** (vergl. bei jedem derſelben).
Geber I, 46, 48, **51—56**, 62, 64, 69, 165. II, 20, 22, 24—26, 28, 40, 125, 162, 165, 166, 178, 220, 246, 271, 343, 398, 402, 421, 422. III, 3, 9, 28, 63, 77, 94, 97, 98, 104, 106, 119, 130, 170—173, 176, 177, 220, 224, 225, 228, 237, 239, 242, 301—303, 322, 336, 339, 345, 348, 349, 351. IV, 5, 10, 20, 28, 35, 58, 90, 91, 94, 100, 107, 115, 128, 132, 133, 135, 136, 144, 147, 161, 165, 168, 169, 174—176, 182, 185, 189, 196, 197, 200, 201, 208, 209, 216, 273, 331, 333, 339, 340, 342, 347, 365, 367.
Gehlen III, 93. IV, 73, 87, 155, 228, **363**, 377.
Geiger I, 436.
Gellert II, 297.
Gellius IV, 57.
Gengembre III, 266, 318, 334.
Gentilis de Fulgineo II, 110.
Geoffroy (Cl. J.) I, **216**. II, 61. III, 65, 241, 256, 274, 306, 312, 330, 341—343. IV, 14, 60, 61, 93, 103, 122, 249, 278, 351, 371, 372, 384, 389, 395, 396.
Geoffroy (Sohn des Vorhergehenden) IV, 111.
Geoffroy (St. F.) I, 158, **213—216**, 218, 251. II, 23, 69, 115, 251, 279, 290, 295—297, 298, 423. III, 45, 115, 224, 246, 308. IV, 20, 122, 139, 302—304, 370, 371, 389, 395.
Georgi IV, 74.
Gesner (J. A.) IV, 157.
Gesner (C.) II, **83**. III, 289, 290. IV, 118, 300, 393.
Gilbert aus England IV, 180.
Gilbert (L. W.) II, 419. III, 319. IV, 14, 125.
Gilbert (W.) II, 328.
Gilpin IV, 278.
Giorgi III, 275.
Giroud IV, 39.
Girtanner III, 40, 42, **160**, 217, 311, 333, 335, 353. IV, 46, 266—268.
Givry II, 60.
Glaſer II, **12**, 21, 115. IV, 19, 191, 361.
Glauber I, 91, **128—133**, 178. II, 21, 25, 29, 42, 57, 69, 114, 127, 128, 242, 287, 293, 295, 302, 345. III, 10, 66, 78, 224, 227—229, 234, 238, 241, 244, 250, 307, 323, 347—350, 352, 362. IV, 7, 20, 21, 22, 40, 72, 88, 96, 97, 101—104, 108, 109, 119, 123, 133, 136, 149, 164, 166, 170—172, 197, 199, 200, 202, 208, 212, 216—218, 249, 309, 321, 334, 335, 351, 393, 395, 404, 405, 413.
Gmelin (Chr.), I, 392, 403. II, **100**. IV, 41, 67.
Gmelin (J. C.) II, **100**.
Gmelin (J. F.) II, **100**, 133. III, 163.
Gmelin (J. G. d. A.) II, **100**.
Gmelin (J. G. d. J.) II, **100**.
Gmelin (L.) I, 441, f. II, 81, **100**, 101. III, 360. IV, 328, 330, 353, 364, 378.
Gmelin (P. F.) II, **100**.
Gobet II, 127. III, 131.
Göckel IV, 134.
Göttling II, 23, 65, 117. III, 154, **158**, 159. IV, 38, 45, 66, 284, 317, 335.
Gomes IV, 407, 408.
Goulard IV, 342.
Gould III, 306.
Gravenhorſt III, 240, 309.
Gray II, 328.
Gregor III, 92. IV, **76**.
Gregory I, 436.
Gren I, 342, 349. II, 306, 326, 399, 419. III, 7, 148, **150**, 151, 157, 158, 160, 211, 216, 288. IV, 296, 386, 391, 394.
Grethſer II, 247.
Grew IV, 52.
Griechen I, 24.
Groſſe II, 297. III, 102. IV, 304, 348, 351.
Grotthuß II, 336. IV, 378.

Grüzmacher IV, 390.
Gualdus II, 181.
Guericke I, 181. II, 328.
Guerin-Varry IV, 356.
Güſtenhöver II, 204.
Guimet IV, 67.
Gulielmini II, 83, **404**.
Guyton de Morveau I, 296, 316, **317—324.** II, 23, 167, 255, 284, 303, 316, 415—418. III, 59, 147, 149, 150, 160, 162, 211, 285, 289, 292, 293, 295, 312, 365. IV, 34, 38, 39, 44, 67, 68, 123, 143, 225, 266, 305, 306, 313, 353, 368, 373, 374.

Hänle I, 436.
Hagemann III, 365.
Hagen II, **117.** IV, 35, 38.
Hagendorn IV, 360.
Hahnemann II, 131, 399. III, 24, 42, 319. IV, 95, 135.
Haimo II, **156,** 184, 233.
Hain II, 232.
Hales III, 32, 127, 139, 140, 173, **182,** 183, 187, 197, 200, 206, 233, 246, 273, 281, 348.
Haller, A. v., I, 212.
Halley IV, 206.
Hamel, du, ſiehe Duhamel.
Hanemann IV, 177.
Hanfwitz III, 330, 332. IV, 302, 303.
Harbach II, 171, 199.
Harbouin IV, 24.
Hare II, 24.
Harris IV, 186.
Hartmann II, **18.**
Harun al Raſchid I, 51.
Haſſenfratz II, 424. III, 272. IV, 243.
Hatchett I, 363. III, 54, 92. IV, 77.
Hauch III, 217.
Haupt III, 337.
Hausmann (J. F.) II, **49,** 92.
Hausmann (J. M.) IV, 402.
Hauy I, 351, 352. II, 80, 81, 85, **86,** 88—96, 404—407, 409. IV, 49, 68.
Hawkſbee III, 196, 214.
Hayek, Th. v., II, 196.
Hebenſtreit I, 255, 264.
Heeren IV, 326.
Heim IV, 204.
Heinrich VI. von England II, 193.
d'Hellancourt III, 272.
Hellot I, 158. **316—318.** II, 130. III, 12, 234, 330, 332, 337. IV, 61, 123, 124, 156, 304, 322, 323, 399, 401.
van Helmont (Fr. Merc.) II, **169.**
van Helmont (J. B.) I, 86, 90, **116—127,** 135, 136, 140. II, 56, 57, 69, 158, 162, 164, 168, 176, 241—243, 273, 344, 354, 386. III, 24—26, 29, 32, 51, 62, 66, 77, 124, 170, 178, 179, 188, 190, 224, 227, 232, 243—245, 251, 259, 262, 280, 284, 285, 314, 325, 336, 349. IV, 11, 72, 95, 163, 171, 234, 235, 246, 248, 249, 289, 291, 347, 380, 393, 414.
Helvetius II, 169.
Henckel (J. F.) II, 61, 305. III, 49, 254, 343. IV, 92, 120, 148, **154,** 157, 204.
Henkel (G. M. G.) IV, 308.
Hennel IV, **323,** 326.
Henry (Th.) III, **160.**
Henry (W.) III, **161,** 247, 299, 354. IV, 380.
Henſhaw II, 231.
Heraclides II, 104.
Heraclit I, 29. II, 268.
Heras II, 104.
Hermann III, 92. IV, 124, 125.
Hermbſtädt I, 264, 342. II, 73, 117, **136,** 137. III, 24, 160. IV, 311, 317, 332, 349, 352, 357, 374, 407.
Hermes Trismegiſtos II, **145—148.**
Herodot I, 23. III, 237. IV, 56, 126, 137, 208, 382.
Herophilos II, 104.
Herſchel III, 316.
Heyer IV, 68.
Hiärne II, **19,** 61, 100. III, 9, 42, 127. IV, 157, 363.
Hjelm III, 92. IV, 80.
Hieronymus IV, 28.
Higgins II, 388, 390. III, 261, 362. IV, 172, 204.
Hildebrandt II, 326. III, 6.
Hindenburg III, 151.
Hiob II, 148.
Hippocrates I, 26, 140. II, 52, 286. IV, 382.
Hirſch, L. v., II, 239.
Hiſinger I, 395, 400, 401. II, 331. III, 53, 93. IV, 69, 87.
Hobſon IV, 120.
Höfer (H. F.) III, 344.
Höfer (F.) III, 340. IV, 274.
Hoffmann (G. A.) II, 129.
Hoffmann (Fr.) I, 158, **193—196,**

Digitized by Google

205. 209. II, 19, 61, 182. III, 10, 54, 63, 100, 115, 116, 172, 224, 246, 251, 280, 281, 284, 285, 293, 317, 332. IV, 52—54, 58, 60, 63, 138, 156, 187, 212, 213, 264, 283, 301, 303, 304, 308, 313, 314, 317, 321, 362, 367, 396, 398
ofmann (F. C.) IV, 407.
ofmann (J. M.) II, 19.
olfer III, 306.
ollandus (J.) I, 48, **72**, 73. II, 157, 221, 226, 231. III, 243, 244, 336. IV, 19, 20, 50.
ollandus (J. J) I, 48. **72**, 73. II, 157, 164, 180.
olme IV, 49.
omberg I, 158, **181—183**, 185, 213—215. II, 19, 23, 69, 167, 251, 254, 355, 402, 404. III, 9—11, 29, 30, 62, 114, 124, 170, 308, 331, 336, 342. IV, 50, 64, 65, 119, 137, 363, 396.
onauer II, 201, 253.
ooke II, 288 III, 131, **133**, 134, 171, 191, 199
ope III, 53. IV, 47.
ortulanus II, 147, **156**, 166. IV, 347.
outou-Labillardière IV, 244, 357.
oward IV, 379, 386.
oy IV, 52.
ugens IV, 307.
umboldt I, 369, 372, 373, 429. II, 137, 377. III, 160, 273 IV, 46, 80.
utchins IV, 179.
utton III, 240.

acobi IV, 186.
acquin (J. v.) III, **38**, 58, 184.
acquin (N. J. v.) III, **38**. IV, 80.
amblichos II, 145.
avary II, 261.
Jay de Suvigny IV, 66.
eanetty IV, 225.
eßner IV, 134.
ſſemann IV, 87, 131.
mperato III, 290.
ngenhouß II, 137. III, 208, 210, 298. IV, 46.
ohann XXII, Papſt, II, 192.
ohann von Brandenburg II, 186.
ohann Georg II. von Sachſen I, 174.
ohann von St. Amando IV, 393.
ohannes Actuarius II, 108.
Johannes, der Evangeliſt, II, 149.
John IV, 88, 125, 353, 386.
Johnſon IV, 185, 280.
Iſidorus Hispalenſis III, 2, 3, 94, 253 IV, 58, 114, 137, 160, 173, 174, 196, 398.
Isle, de l', ſiehe Delisle.
Isle, de l', Alchemiſt, II, 232.
Israeliten I, 24.
Ittner IV, **376**, 377.
Jüngken II, **116**.
Julius Heinrich, Herzog von Lauenburg, I, 173.
Julius Maternus Firmicus II, 4, 151, 220.
Juncker I, 193. III, **114**, 128, 129, 149. 330. IV, 177, 179, 213, 242, 249. 264.-284, 405.
Juſti IV, 43, 111.

Kaim IV, 78, 85.
Kalid, Sultan, II, 193.
Kant II. 325.
Karſten III, 24, 150, 350. IV, 125, 225.
Keir III, 163, 232, 277, 284.
Kelley II, 197, 203, 220.
Kennedy IV, 37.
Kepler II, 126.
Keppler I, **143**.
Kerfring IV, 108.
Keſtner IV, 353.
Kindt IV, 395.
Kircher II, **218**. IV, 212.
Kirchhof, Alchemiſt, II, 172.
Kirchhoff IV. 187. 238, 406.
Kirchmayer III, 328.
Kirkeby II, 194.
Kirwan I, 226, 363. II, 67, 70. 73, 74, 305. 315. 355. III, 6, 11, 69, 147, **153**, 154, 156, 158, 161—163, 174. 187. 251, 264, 267, 276, 288, 289, 309, 319, 334, 353. IV, 38, 49, 76, 143.
Klaproth I, 296, 340, 341, **342—349**, 351, 355, 395. 411. 414. II, 29, 66. 75, 76. 81, 88, 91, 93, 101, 117, 240. 409. III, 24, 53. 54, 58. 92. 150. 160. 275. 310, 331, 337. IV, 8, 36, 37, 47, 49, 61, 67—70, 72. 73, 76, 80—82, 86, 87, 110, 140, 150, 151, 166, 204, 363. 369. 412.
Kleiſt II, 328.
Klettenberg II, 203.
Knape IV, 390.
Knight IV, 225.
Koffsky II, 158.

Digitized by Google

Kortüm II, 257.
Roſegarten IV, 358.
Krafft III, 328, 329.
Kraft IV, 74.
Kranz III, 38.
Kratzenſtein III, 254.
Kriel IV, 187.
Krohnemann II, 202.
Krüger III, 372.
Kunkel I, 149, 158, **173—177,** 178, 180, 181, 184. II, 22, 29, 44, 60, 115, 129, 131, 159, 164, 168, 181, 243, 244, 251, 277. III, 5, 26, 30, 44, 55, 62, 63, 100, 108, 124, 125, 126, 170, 172, 174, 228, 234, 245, 246, 261, 265, 291, 302, 303, 305, 323, 325—329, 331. IV, 7, 8, 40, 50, 63, 91, 101, 119, 130, 131, 133, 153, 162, 176, 178, 185, 190, 193, 194, 199, 200, 201, 203, 207, 209, 210, 214, 215, 219, 283, 295, 308, 345, 348, 394, 396, 412.

Laaz II, 195.
Lambe III, 354
Lamotte IV, 149.
Lampadius II, 66. III, 93, **320,** 321. IV, 11, 204, 369.
Lana IV, 50.
Landriani III, 209.
Lane III, 283.
Langsdorff III, 151.
Laplace I, 289, 312. II, 329, 377. III, 160, 208, 266, 268, 271, 274, 286.
Laporte-Dutheil III, 220.
Laſius III, 344.
Laskaris II, 207, 210.
Laſſaigne IV, 380.
Laſſone III, 262, 293. IV, 120, 350.
Laubet IV, 326.
Laugier IV, 81.
Lauraguais II, 131. IV, 304, 310, 334.
Lauwerenburgh III, 168, 217, 236, 296, 298, 299, 327, 366.
Lavoiſier I, 145, 274, 283, 292, 295, **299—315,** 316, 317, 322, 319, 324, 326, 327, 329—335, 340. II, 17, 24, 73, 134, 255, 280—282, 302, 329, 349, 367, 377, 400, 417—420. III, 7, 16—18, 41, 57, 69, 80, 141, 144—148, 151, 154—156, 159, 160, 162, 165, 166, 168, 171—174, 186—188, 198, 203, 204, 206—208, 210, 212—214, 216, 231—233, 235, 257, 258, 265—272, 274, 284—289, 292, 293, 299, 310, 316, 332—334, 343, 353. IV, 11, 45, 52, 64, 66, 75, 145, 148, 177, 183, 237, 242, 243, 248—257, 260, 261, 265, 266, 268, 282, 284, 285, 296—298, 305, 335, 337, 338, 385, 404.
Leblanc II, 135, 405, 408. IV, 39, 159.
Leca IV, 199.
Le Cor (Coeur, Cuer) II, 194.
Lefébvre (Lefêvre) II, **13,** 115, 274, 398. III, 42, 120. IV, 148, 245, 350.
Legay II, 131.
Le Jay de Suvigny IV, 66.
Lehmann (J. C.) IV, 360.
Lehmann (J. G.) IV, 78, 81, 154.
Leibnitz II, 190. III, 254, 328, 368.
Leidenfroſt III, 257.
Lelièvre IV, 39.
Lemere III, 240.
Lemery (L.) I, **185,** 214. II, 399. III, 221, 224, 225, 342, 343. IV, 65, 122, 123, 139, 144, 149, 183, 192, 246, 354, 367.
Lemery (N.) I, 158, 181, **183—185,** 213, 218. II, 7, 12, 13, 115, 278, 308, 403, 404. III, 4, 13, 14, 25, 29, 31, 32, 37, 44, 54, 56, 62, 65, 66, 74, 75, 78, 108, 123, 141, 152, 170, 173, 223, 224, 238, 240, 245, 260, 261, 263, 264, 273, 305, 311, 312, 317, 323, 342. IV, 19, 29, 91, 92, 96, 97, 101, 102, 105—107, 111, 112, 119, 122, 136, 139, 141, 147, 148, 155, 175, 183, 186, 190—194, 200, 203, 212, 213, 240, 245, 281, 282, 290, 291, 307, 312, 333, 336, 342, 345, 352, 354, 358, 360—362, 365, 393.
Le Mort, ſiehe le Mort.
Lentilius II, 60.
Leo Africanus II, 106.
Leonhardi IV, 82, 97, 316.
Leontius IV, 67.
Leopold I, deutſcher Kaiſer, II, 172, 199.
Le Roy, ſiehe le Roy.
Le Royer, ſiehe le Royer.
Leucippus II, 385.
Lewis IV, 71, 223.
Leyſſer II, 176.
Libavius I, 90, **112—115,** 116. II, 7, 11, 15, 18, 24, 43, 55, 56, 114, 158, 167, 218, 405. III, 42, 50, 103, 105, 172, 178, 215, 223, 238, 239, 250, 279, 297, 302, 304, 305, 308, 313, 314, 317, 340, 346.

347, 351, 367. IV, 7, 21, 60. 62, 70. 84. 86, 91, 95, 97—101, 105. 107, 108, 111, 112, 118, 121, 122, 130, 136, 141, 144, 152, 153, 163, 164, 170, 176, 183, 185, 189, 192, 195, 197, 202, 203, 217, 240, 245, 280, 281, 282, 288, 301, 305, 312, 321, 333, 342, 343, 357, 359, 361, 366, 391—393, 403.
icetus III, 327.
ichtenſtein IV, 360.
ieber, ſiehe Craſtus.
iebig I, 296, 373, 404, 413, 418, **427—437**. II, 410. III, 361. IV, 237, 262, 272, 321, 324, 328, 330, 361, 364, 379, 381, 402
iebig u. Wöhler I, **438—440**, (vergl. bei jedem derſelben).
De la Ligerie IV, 102, 103.
imburg II, 297.
inf (H. F.) II, 326. IV, 69.
inf (J. H.) IV, 157.
innè I, 245. II, 46, 80, 82, 84, 91. IV, 79, 157.
iſter III, 244.
odetti II, 114.
öhneiß IV, 118.
öwig III, 372.
orgna IV, 34.
oris, Guillaume de, II, 185.
owitz II, 135. III, 289. **346**. IV, 11, 47, 204, 277, 278, 304, 334, 405.
ubbock III, 161, 164, 165, 212.
de Luc III, 189.
ucas, Paul, II, 181.
udolf IV, 186, 310.
udovici II, 116. III, 29. IV, 352.
ullus, Raymund, I, 48, **67—72**, 75. II, 20, 22, 23, 28, 110, 148, 157, 162, 164, 171, 174, 178—180, 184, 193, 216, 217, 221, 223, 225, 235, 237, 271. III, 99, 152, 221, 227, 228, 242, 244, 245, 302, 339, 349. IV, 6, 162, 174, 175, 182, 194, 201, 274, 277, 279, 281, 282, 286, 299, 306, 307, 340, 352, 393.
uther II, 238, 246.
de Luyart, ſiehe d'Elhujart.
uzuriaga III, 211.

Macaire IV, 330, 347.
Macbride III, 37, 38, 184, **282**, 283. IV, 296.
Macgregor III, 351.
de Machy, ſiehe Demachy.
Mackenzie III, 292.
Macnab III, 306.
Macquart IV, 81.
Macquer I, 158, **220—224**, 268, 325, 330. II, 8, 24, 130, 131, 305, 414. III, 16, 31, 41, 49, 50, 52, 56, 115, 118, 141—143, 147, 150—152, 156, 159, 186, 212, 234, 246, 260, 265, 287, 288, 292, 336. IV, 51, 52, 71, 74, 87, 95, 96, 103, 136, 177—179, 187, 192, 223, 242, 282, 284, 310, 315—317, 323, 337, 346, 355, 372, 385, 390, 394 399—401.
Magelhaens III, 209.
Maginus IV, 42.
Magnus I, 392. II, 410. III, 372.
Malouin II, **115**. IV, 120, 123.
Mamugnano, ſiehe Bragadino.
Marcet I, 401. II, 24. III, 322. IV, 330, 347.
Marcus Graecus III, **220** f., 226. IV, 273, 392.
Maret I, 324. IV, 353, 368.
Marggraf I, 158, **208—211**, 212, 303. II, 29, 63, 69, 115, 132. III, 47, 49, 52, 53, 114, 229, 256, 257, 330, 332, 333, 336, 337, 368. IV, 8, 33, 36, 37, 43, 44, 52, 55, 61, 63, 64, 67, 93—95, 120, 137, 138, 172, 199, 200, 203, 216, 223, 349 350, 354, 363, 395, 404, 405.
Marherr II, 297.
Maria II, 150.
Martini II, 171.
Martius IV, 5.
Martmeyer IV, 301.
Maſſon IV, 306.
Matheſius IV, 117, 118, 153.
Mathioli IV, 162
Matteucci IV, 347.
Mayer, J. T., III, 151, 217.
Mayerne, ſiehe Turquet.
Mayow II, 294, 347. III, 14, 15, 131, **134**, 135, 171, 173, 181, 186, 191—194, 196, 197, 199, 206, 214, 224, 225, 230, 232, 244, 260, 309, 310. IV, 22, 148, 290.
Medina (Bartholom. v.) IV, 198.
Meidinger II, 177
Meißner IV, 81, 125, 411.
Melanchthon II, 246.
Melich II, 114.
Menecrates IV, 384.
Menghini IV, 139.
Menon IV, 372.
Mercati IV, 84, 86.
Merlin II, 156.
Merret II, 127, 131. III, 306.

Mersenne IV, 206.
Metherie, de la, III, **142**, 160, 163. 265. IV, 373. 390.
Meuder III, 343. IV, 103.
Meun, Jean de, II, 185.
Meusnier II, 377. III, 272, 293.
Meyer (J. C. F.) III, 92, 368. IV, 38, 39, 45, 62, 73, 140, 159.
Meyer (J. F.) III, 16, 34—42, 317, 318. IV, 211, 341, 373.
Michael Pſellus, ſiehe Pſellus.
Michaelis II, **239**.
Milly IV, 224.
Milner III, 232.
Minderer IV, 341.
Mitſcherlich I, 296, 392, 403, 411, 413, **414—418**. II, 81, 92, 93, 95, 96, 396, 397, 407—409. III, 250, 338. IV, 73, 89, 364.
Mobel IV, 355.
Mohs II, 81, **97**, 98, 99.
Monceau, du, ſiehe Duhamel.
Monge I, 288, 320, 331. II, 134. III, 162, 268, 269, 272. IV, 143.
Monheim IV, 94.
Monnet III, 92, **159**, 369. IV, 43, 92, 158, 190, 349, 353.
Monro IV, 35, 366.
van Mons III, 59, 169, 363. IV, 46.
Montamy IV, 86.
Montet IV, 37.
Morechini III, 371.
Morienes II, 182, 233.
Morne II, 190.
Morozzo III, 289.
le Mort II, **116**. IV, 155, 193.
Mortimer IV, 303.
Morveau, ſiehe Guyton.
Moſander I, 392. III, 53. IV, 69.
Moſer II, 121, 123, 148.
Moult IV, 52.
Müllenfels II, 206.
Müller (P.) IV, 341.
Müller v. Reichenſtein I, 348. III, 92. IV, 109, 110.
Mulder IV, **238**, 239.
Mundan II, 180.
Murray III, 93, 299, 357, 358, 366.
Muſſchenbroek II, 328.
Muſſin-Puſchkin IV, 81, 225.
Mynſicht I, 90, **112**. II, 114. IV, 189, 351.

Naumann II, 81, **101**.
Navier IV, 308.
Neiſſe, Ludwig v., II, 213.
Neri II, 127, 131. IV, 162, 217.
Nettesheim II, **214**, 229.
Neumann I, 158, **202—204**, 208. II, 115. III, 30. 46, 56, 114. IV, 20, 54, 91, 123, 193, 362, 395.
Newman II, 24.
Newton I, 225. II, 290, **309**, 310. III, 6, 125, 170. 189, 227, 255, 291. IV, 137, 302, 303.
Nicholſon II, **330**. III, 274.
Nicolaus von Alexandrien II, 107.
Nicolaus Myrepſus II, 110.
Nieuwland III, 168, 236, 327.
Nordenſkiöld I, 392. II, 95.
Norton I, 48, **74**. II, 20, 158, 182, 217, 344. III, 77.

Oberkampf IV, 220.
O'Brien IV, 401.
Odomar II, 230. III, 152, 349.
Oehrn IV, 363.
Oerſtedt I, 382. II, 326. III, 60. IV, 62.
Oldenburg IV, 386.
Olympiodoros II, 149.
Orbelin, Frau v., II, 228.
Orſchall III, 254. IV, 210, 219.
Ortholanus IV, 277.
Ortolph von Baierland II, 111.
Osburg III, 57. IV, 34.
Oſthanes II, 149, 223.

Pachiani II, 332. III, 353.
Paets van Trooſtwyk II, 329. III, 168, 217, 236, 274, 287, 296, 298, 327, 366.
Paliſſy II, **127**, 128. III, 4. IV, 7, 71.
Pallas IV, 81.
Pantaleon II, 187.
Papin IV, 307.
Paracelſus I, 39, 84, 86, 88, 90, **92—103**, 105, 107—112, 115—119, 140, 165. II, 20, 22, 23, 54, 111, 112, 158, 162, 167, 179, 220, 231, 241, 244, 272. III, 4, 42, 64, 92, 95, 105, 108, 177, 188, 215, 228, 260, 313. IV, 19, 59, 92, 95, 98, 99, 109, 111, 116, 117, 138, 150, 151, 163, 181, 195, 196, 201, 234, 247, 300, 301, 312, 347, 352, 366, 380, 393, 394.
Paré II, 29.
Parmentier II, **136**.
Paſch II, 209.
Paul von Canotanto III, 340.
Pauli III, 368.
Paulus Aegineta III, 28. IV, 10.

Payen I, 426.
Pearſon III, 337, 338. IV, 143, 380.
Pedemontanus IV, 97, 359.
Pefham II, 125.
Pelagius II, 154.
Peligot I, 423, 425. IV, 82, 238, 330, 391.
Pelletier (B.) III, **334**, 335, 337, 350, 363. IV, 39, 44, 45, 129—131, 225, 311, 317.
Pelletier (J.) I, 423. III, **334**. IV, 410, 411.
Pelouze III, 334. IV, 365, 368.
Penot II, 214.
Pepys III, 292.
Perdix (Pernix) IV, 59.
Petit (A. T.) I, 411. II, **395**, 396.
Petit (Fr.) II, 399, 402. III, 222.
Petrus Bonus, ſiehe Bonus.
Pezoldt II, 244. IV, 300, 301.
Pfaff II, **66**. III, 372.
Pfuel, Frau v., II, 200.
Philaletha II, 207.
Phönicier I, 23.
Pietſch III, 230.
Pilatre de Rozier IV, 66.
Piria I, 423, 425.
La Place, ſiehe Laplace.
Planer IV, 401.
Plantamour I, 403.
Plato I, 23, 28.
Plinius I, 32, **33**, 34, 37, 41, 52. II, 25, 26, 28, 38, 39, 51—53, 82, 105, 121—124, 151, 231, 398. III, 2, 3, 8, 23, 28, 42, 64, 74, 93, 94, 97, 102, 103, 175, 176, 188, 236, 253, 279, 297, 301, 313, 345. IV, 5, 20, 23—28, 47, 48, 51, 56, 57, 70—72, 79, 82, 83, 90, 100, 104, 107, 113, 114, 121, 126—128, 131—135, 137—141, 144, 146, 147, 160—162, 165, 167, 169, 173, 180, 184, 195, 198, 201, 205, 206, 208, 220, 221, 273, 286, 331, 332, 339, 340, 382, 383, 389, 392, 397, 398, 400, 403, 406.
Plutarch II, 4. IV, 397.
Pörner IV, 62, 91, 316, 390.
Poggendorff I, 436.
Poli IV, 377.
Pontin III, 60, 248. IV, 46, 413.
Poppius III, 120.
Pordage II, **183**, 239.
Porret IV, 377, 378.
Porta II, 362. III, **241**. IV, 70, 71, 86, 132, 152, 199, 202.
Potier IV, 42.
Pott I, 158, **205—208**. II, 21, 29, 43, 131. III, 53, 102, 114, 234, 256, 290, 337, 343, 352. IV, 20, 33, 51, 55, 61, 71, 79, 84, 87, 88, 97, 111, 113, 118, 124, 157, 304, 310, 362.
Poulletier de la Salle III, 336.
Poutet IV, 390
Prévoſt I, 425.
Price II, 164, 254.
Prieſtley I, 152, 158, 225, 233, **236—244**, 260, 268, 306, 309, 333, 362. II, 24, 329. III, 144, 147, 154, 157, 163, 164, 173, 174, 185, 187, 198, 199, 200, 204—208, 212, 214, 215, 217, 231—233, 235, 236, 246, 247, 265, 266, 276, 277, 284, 287—289, 293, 294, 295, 315, 348, 368, 369. IV, 44, 133, 248, 337, 390.
Prouſt I, 296, 340, 347, **356—360**, 366, 370. II, 77, 93, 368, 369. III, 166, 324, 325, 331, 336, 337. IV, 66, 97, 108, 129, 130, 133, 145, 154, 159, 165, 166, 168, 172, 179, 188, 204, 220, 243, 338, 376, 405, 406.
Prout II, 391—393.
Pſellus (Michael) II, **156**, 184, 270.
Pythagoras I, 23.

Quercetanus I, 90, **110**. II, 6, 114, 230, 243. III, 42. IV, 104, 192.
Quiſt IV, 79.

Ragny II, 194.
Rain II, 173.
Ramazzini III, 229.
Reaumur II, **129**, 130—132. IV, 71, 142, 206, 278, 282.
Reboul III, 211.
Reichenbach IV, 330.
Reichenſtein, Müller v., ſiehe Müller.
Remer II, 63.
Reſpour II, 243. IV, 121.
Retzius I, 256, 264. II, 129. IV, 349, 365, 368.
Reuſſing II, 176, 212.
Rey II, 68. III, **131**—133, 145, 173, 178, 189.
Rhades IV, 390.
Rhazes (Rhaſes) I, 48, **56**. II, 201. IV, 180, 274.
Ribbentrop IV, 48.
Richardſon III, 93.
Richter I, 342, 361, 362, 365, 366,

389, 396. II, 73, 75, **359**—361, 363—367. III, 93, 158, 160, 310. IV, 82, 87, 154, 159, 228, 262, 277, 278.
Richthauſen II, 171.
Rink IV, 377.
Rinman II, 45, 129. IV, 142.
Del Rio IV, 80.
Riolanus II, 7.
Ripley I, 48. **73.** II, 9, 158, 175, 218, 227, 241. IV, 240, 287, 342.
Ritter II, 325. 333, **334.** III, 278. IV, 16.
Robiquet I, 354. III, 321, 366. IV, 320, 410.
Roebuck III, 306.
Römer I, 31.
Rolfink II, 18, 233, **248.**
Rondelet II, 113.
Roquetaillade II, 228. III, 243. IV, 188, 193.
Romé de l'Isle, ſiehe Deliſle.
Roſe (G.) I, 392. II, **67.** IV, 49.
Roſe (H.) I, 392, 403. II, **66,** 95. IV, 76, 77, 104, 109.
Roſe (Valent. d. Ä.) I, 343, 344. II, **66.** IV, 137.
Roſe (Valent. d. J.) I, 344. II, **66,** 76. IV, 39, 72, 81, 95, 225, 228, 318, 353, 391.
Roſello IV, 97, 359.
Roſentiel III, 48.
Roſetti II, 126.
Rothſcholz II, 244.
Rotrou IV, 108.
Rouelle (G. F.) I, 299. II, 115. III, 48, **67, 68,** 69—72, 79. IV, 9, 310, 349, 350, 389, 396.
Rouelle (H. M.) III, **68,** 317, 318. IV, 94, 179, 346, 360, 380.
Rouvière IV, 396.
Le Roy III, 257. 268.
Le Royer I, 422, 423.
Rudolph II., deutſcher Kaiſer, II, 175, 196, 203, 204.
Ruggiero, ſiehe Caëtano.
Rupeſciſſa, ſiehe Roquetaillade.
Ruprecht III, 57, 58. IV, 11.
Rutherford III, 200, 214.

Sabor-Ebn-Sahel II, 107.
Sage II, **87,** 232. III, 16, 163, 272, 285, 287, 331, 334, 344, 369. IV, 34, 85, 121, 158, 166, 203, 373.
Saint-Germain II, 181.
Sala I, 90, **115, 116.** II, 114, 344. III, 241, 243, 305. IV, 101, 163, 200, 212, 331, 347, 352, 354, 404.
Saladin von Asculo II, 110.
Saluzes, ſiehe Saluzzo.
Saluzzo III, 231.
Salzwedel IV, 80.
Saron III, 265.
Sauſſure (H. B.) II, **48.**
Sauſſure (N.) II, **48.**
Sauſſure (Th.) II, **48,** 137. III, 273, 289, 299, 300. IV, 46, 244, 257, 260, 262, 263, 285, 318, 319, 338, **413.**
Savareſy III, 58.
Savary IV, 311, 354.
Savonarola IV, 277, 278.
Scaliger III, **120,** 132. IV, 221, 222.
Scheele I, 152, 153, 158, 222, 245, **255—264,** 268, 324, 333, 389. II, 47, 57, 64, 65, 115, 399. III, 9, 17, 40, 53, 92, 144, 146, 147, 157, 159, 173, 198, 200—203, 206, 207, 209, 211, 212—214, 216, 234, 235, 247, 258, 262, 264, 265, 275, 288—290, 312, 318—320, 326, 330, 333, 337, 350, 351, 353, 356, 362, 365, 368, 369. IV, 38, 43, 44, 62, 64, 66, 74, 78—80, 85—89, 96, 97, 99, 133, 140, 142, 145, 172, 193, 215, 216, 236, 249, 284, 305, 310, 311, 316, 326, 349, 354—357, 360, 364—366, 368, 373—375, 377, 380, 381, 385—387.
Scheffer II, 70, 313. III, 149. IV, 73, 207, 222.
Schelling II, 325.
Scherer III, 319.
Schlüter I, 218. II, 129.
Schmeißer IV, 87.
Schmidt (in Chemnitz) II, 250.
Schmidt (aus Jena) III, 254.
Schmieder II, 260.
Schönberg IV, 82.
Schrader IV, 377.
Schrick IV, 278.
Schröder (J.) II, 114. IV, 212.
Schröder (Fr. J. W.) II, 231, **254.**
Schröder (W. v.) II, 222.
Schubarth IV, 221.
Schübler II, 137.
Schürer IV, 152.
Schulz IV, 187.
Schwanhardt III, 368.
Schweigger II, **238,** 339. III, 357.
Swertzer II, 181, 197.
Scopoli III, **40,** 370. IV, 148, 204.
Scribonius Largus II, 106.
Sebaſtiani IV, 308.
Seebeck I, 395. III, **242.** IV, 45.

Sefſtröm IV, 80.
Segner IV, 390.
Seguin I, 313. II, 377. III, 208, 211, 272, 273, 277. IV, 188, 368, 410.
Sehfeld II, 212, 218.
Seignette IV, 350.
Semler II, **239.**
Senac IV, 179.
Sendivogius II, 183, 197, **205,** 231, 252.
Senebier II, 136. III, 208. IV, 187.
Sennert I, 90, **127—128.** II, 167. III, 112.
Serapion III, 238.
Sertürner IV, 325, 326, 408, **409—411.**
Serullas III, 364, 372. IV, 324, 326, **379—381.**
Setonius II, **204,** 218.
Seyler II, 172, 200.
Shée IV, 39.
Sicard III, 240.
Sickingen IV, 224.
Siebenfreund II, 213.
Sieffert IV, 64.
Sigaud de la Fond III, 210.
Simon (Mönch) IV, 102, 103.
Simon II, 332. III, 96. IV, 13.
Slare IV, 164, 395.
Slevogt IV, 53.
Sloane IV, 351.
Smeth III, 40.
Smithſon IV, 74, 121.
Smithſon Tennant, ſiehe Tennant.
Sokoloff IV, 93.
Solinus IV, 160.
Soreta IV, 197.
Soubeiran III, 364.
Sperber II, 182.
Spielmann III, 38, **48,** 49.
Spinoza I, 197. II, 170.
Stabel IV, 103.
Staberoh IV, 125.
Stadion III, 363, 364.
Stahl (G. E.) I, 150, 151, 152, 153, 158, 179, 180, **187—193,** 194, 195, 201—203, 205, 211—214, 219, 222, 311, 315, 341. II, 8, 16, 17, 69, 116, 130, 131, 182, 233, 251, 278, 294, 295, 298, 305, 309, 351, 399, 405. III, 5, 9, 10, 15, 16, 27, 30, 44, 45, 52, 55, 56, 63, 66, 69, 73, 75—79, 101, 108, 111—115, 126, 127, 138, 140, 141, 147, 149, 151, 152, 170—174, 196, 224, 225, 230, 233—235, 261, 265, 283, 285, 307—309, 314—316, 324, 326, 331, 332, 341, 342, 352. IV, 20, 21, 22, 30, 31, 40, 60, 119, 120, 133, 141, 145, 171, 177, 185, 187, 213, 216, 241, 248, 249, 263, 264, 283, 293—296, 301, 303, 314, 333, 334, 337, 345, 348, 365, 369, 384, 413, 414.
Stahl (Alchemiſt) II, **177,** 218.
Starkey IV, 391.
Staß I, 422, 423, 425.
Steno II, **83.**
Stephanus Alexandrinus II, **154,** 160. IV, 94.
Sternhayn II, 258, 259.
Stiſſer IV, 164, 171.
Stockar von Neuforn IV, 362.
Stodart I, 409. IV, 143.
Storr IV, 62.
Stouth III, 272.
Strabo II, 38, 39, 121. III, 237. IV, 167.
Stromeyer II, 66, 101, 409. III, 92, 93, 372. IV, 49, 94, 112, **124,** 125.
Suerſen IV, 363.
Suidas II, 7, 150, 151.
Sulzburg II, 214.
Suvigny (Le Jay de) IV, 66.
Swab II, 45, 46. IV, 73, 120.
Sylveſter IV, 120.
Sylvius (Jacob), ſiehe du Bois.
Sylvius de le Boë (Franz) I, 86, 91, **134—139.** II, 158, 287, 294. III, 13, 25, 29, 62, 66, 106, 107, 190, 191, 197, 224, 238, 246, 297. IV, 19, 192, 234, 290, 414.
Syneſius I, 50. II, 27, 28, 152, **153,** 154, 155, 160, 162, 178, 184, 223. III, 237. IV, 28.

Tachenius I, 91, **140—141.** II, 57, 243, 251. III, 9, 10, 44, 50, 62, 66, 67, 110, 120, 171, 241, 244, 246. IV, 8, 19, 20, 73, 166, 209, 218, 247, 333, 341, 367, 384.
Tancke II, **187.**
Targioni III, 291.
Tarviſinus, Antonius, I, 73.
Taſſaert IV, 81, 154.
Taylor IV, 330.
Teichmeyer IV, 156, 178.
Tennant III, 372.
Tennant (E.) III, 351.
Tennant (Smithſon) I, 363. III, 92, 288, 292, 337. IV, **228—230.**
Tertullian II, 145.
Teſti IV, 405.
Tetzen, J. v., II, 217.

Thaddäus von Florenz II, 110. IV, 274.
Thales I, 29. II, 268, 328. III, 252, 259.
Themiſtios Euphrades II, 152.
Thénard I, 296, 372, 373, 379, 380, **383—385**. II, 67, 281, 409. III, 18, 60, 81, 166, 248, 278, 310, 311, 321, 344, 354—357, 366, 370. IV, 13–18, 46, 47, 49, 108, 145, 154, 159, 227, 237, 258—261, 268, 306, 311, 319, 320, 335, 391.
Thénard u. Gay-Luſſac I, **385—388** (vergl. bei jedem derſelben).
Theophraſtos I, **31**—33. II, 21. IV, 48, 51, 70, 89, 113, 135, 136, 144, 161, 167, 172, 173, 184, 185, 339, 414.
Thilorier III, 284.
Thomas v. Aquino, ſiehe Aquino.
Thomſon I, 367. II, 371—374, 390, 421. III, 299, 365. IV, 355.
Thouvenel III, 230.
Thurneyſſer I, 90, **108—110**. II, 54, 213, 220, 252. III, 240. IV, 395.
Tiebel IV, 323.
Tiedemann I, 442. II, 101.
Tielebein IV, 308.
Tihavsky III, 58. IV, 13.
Tillet III, 129. IV, 224.
Tondy III, 57, 58. IV, 11.
Toricelli I, **143**. III, 180.
Tournefort IV, 396.
Trautmannsdorff II, 181.
Trevigo (Graf v.) I, 48, **73**. II, 158, 164, 182, 218.
Trevirenſis, Bernardus, I, 73.
Trismoſin II, 179, 219, 228.
Tritheim (Trithemius) I, 61. II, 214.
Trolle-Wachtmeiſter II, 95.
Trommsdorf I, 342. II, **117**. III, 7, 54, 93, 158, 160, 217, 310, 319. IV, 14, 45, 188, 228, 338, 346, 356, 357, 401.
Troſtwyk, Paets van, ſiehe Paets.
Trudaine III, 205.
Tſchirnhauſen II, 23.
Tupputi IV, 159.
Turner (E.) I, 436. II, **392**.
Turner (Fabrikant) IV, 38, 136.
Turquet de Mayerne I, 90, **111**. II, 114. III, 9, 178, 260. IV, 186, 360, 393.

Ulloa IV, 222.
Ulſtedt IV, 278.

Valentini IV, 53.
Valentinus, Baſilius, ſiehe Baſilius Valentinus.
Valerius Cordus, ſiehe Cordus.
Vandermonde II, 134. III, 268. IV, 143.
Varro IV, 5.
Vauquelin I, 296, 327, 340, 348, 349, **350—355**. II, 67, 77, 81, 88, 89, 91, 93, 101, 117, 134, 135, 284, 306, 377, 399, 405, 409. III, 53, 54, 92, 272, 273, 277, 316, 321, 334, 372. IV, 14, 23, 37, 44, 49, 55, 64, 68, 76, 81, 87, 124, 133, 136, 188, 204, 229, 230, 237, 247, 257, 306, 317, 318, 323—327, 332, 335, 352, 353, 358, 360, 363, 364, 366, 375, 378, 380, 381, 405, 407, 412.
Velasco II, 126. IV, 198.
Venel III, 184, 281. IV, 353.
Veſt III, 93.
Vicarius IV, 134.
Vigani IV, 106, 148, 334.
Vigenère IV, **359**.
Villafranca III, 222.
Villanovanus I, 48, **65—67**. II, 28, 110, 157, 162, 164, 178, 180, 185, 193, 216, 217, 220, 221, 225, 230, 237. IV, 110, 175, 180, 274, 278, 393.
Vincentius Bellovacenſis III, 303. IV, 365.
Vitalis de Furno II, 110. IV, 274.
Vitruvius II, 53. III, 176. IV, 90, 135, 173, 196, 397.
Vogel (A.) IV, 325, 326, 365, 366.
Vogel (F. C.) III, 313.
Vogel (J. F.) IV, 197.
Vogel (R. A.) III, **96**. IV, 177, 308.
Voigt IV, 283.
Volta II, 330. III, **211**, 216, 262, 264, 265, 288, 297.
Vrolik III, 296.

Waitz IV, 88, 155.
Walchner IV, 353.
Wall II, 328.
Wallerius II, 46, 132, 244. III, 142, 258, 259, 290. IV, 42, 78, 110, 157, 178, 310.
Ward III, 306.
Warltire III, 266.
Watſon II, **398**. III, 147. IV, 222.
Watt III, 216, 266, 267, 270, 288, 351.
Wedel II, 116, **226**. III, 101, 307. IV, 163.

Digitized by Google

Wedgewood III, 54.
Weigel III, 39.
Weiß II, **97.**
Well III, 39.
Welter I, 373. III, 317. IV, 402, 413.
Wenzel (C. F.) I, 342, 361, 362, 365. II, 70, 72, 74, 75, 254, 297, 316, **356**—359. III, 56, 143. IV, 34, 120, 124.
Wenzel (G.) III, 370.
Werner II, 81, 84, **90**, 91. IV, 44, 49, 55, 68, 78, 82, 204, 369.
Weſtendorf IV, 284, 334.
Weſtfeld IV, 86, 87.
Weſtrumb I, 342. II, 66, **118.** III, 58, 163, 168, 217, 277, 288, 302, 344, 351. IV, 39, 44, 55, 124, 204, 256, 284, 296, 305, 310, 332, 364, 373, 374.
Wiegleb I, 342. II, 72, 73, 254, 259, 418, 419. III, 38—40, **49**, 151, 154, 158, 160, 217, 234, 369. IV, 44, 62, 67, 187, 192, 284, 296, 316, 323, 354, 355.
Wildeck, ſiehe Klettenberg.
Willis I, 91, **141—142.** III, 135, 136, 194—196, 199. IV, 212, 263, 283, 293, 301, 304, 312, 321, 361.
Winterl II, **282—284**, 325. III, 54, 59, 362. IV, 74, 161, 377.
Withering IV, 44.
Wöhler I, 296, 392, 403, 404, 413, 418, 436, **440—444.** II, 410. III, 60, 92. IV, 62, 80, 195, 237, 238, 244, 272, 378—381.
Wöhler und Liebig I, **438—440** (vergl. bei jedem derſelben).
Wolff I, 349.
Wollaſton I, 363. II, 29, 49, 98, 135, 337, 372, 373, 375, 376. III, 92. IV, 76, 77, 225, 226, **228.**
Wood III, 92. IV, 222.
Woodhouſe III, 295, 354.
Woodward IV, 370.
Woulf IV, 130.
Woulfe IV, 310, 402.
Wurzer III, 217. IV, 179.
Wray IV, 362, 363.
Wren III, **180**, 181, 233. IV, 290.

Zachaire II, 213.
Zeiſe IV, 379.
Zeller IV, 134, 135.
Zellner IV, 64.
Ziegler, Anne Marie, II, 201.
Zimmermann II, 45.
Zoſimus I, 50. II, 4, 5, 27, 28, 144, **153**, 154, 160, 235. IV, 114.
Zwelffer II, 243. III, 66. IV, 144, 193.

II. Sachregiſter.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo vorzugsweiſe und allgemeiner von einem Gegenſtande gehandelt wird. Die Salze ſtehen unter dem Namen der Baſis.

Academien, vergl. Geſellſchaften, gelehrte, und die einzelnen.
Academia Caesareo-Leopoldina I, 172.
— del Cimento I, 162.
Académie des Sciences I, 180.
Acetal IV, 328.
Aceton IV, 342 ff.
Acide nitreux, bedeutete früher Salpeterſäure, III, 229.
Acidum pingue III, 35.
— primigenium, universale u. a. III, 13—16.
Adepten II, 160.
— Behandlung anerkannter II, 203 ff.
Adipocire IV, 386.
Aepfelſäure IV, 365 f.
Aequivalentgewichtstafeln II, 365—384.
Aequivalentzahl II, 373.
Aethal IV, 388.
Aether IV, 299 ff.
— Anſichten über ſeine Entſtehung und Conſtitution IV, 312 ff.
— Bekanntwerden ſeiner Darſtellung durch Schwefelſäure IV, 299 ff.
— Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt anderer Subſtanzen IV, 305 f.
— Benennungen IV, 304 f.
Aetherarten IV, 299 ff.
— Anſichten über ihre Conſtitution IV, 312 ff.
Aetherin IV, 320, 322 f.
Aetherol, vergl. Weinöl.
Aetherſchwefelſäure IV, 324.
Aethiops martis IV, 144.
— mercurialis, mineralis u. a. IV, 184.
Aetzalkalien, vergl. Kauſticität und die einzelnen Alkalien.
Affinität, vergl. auch Verwandtſchaft.
Affinitätslehre und verwandte Gegenſtände, Geſchichte der, II, 263 — 426.
Affinitas appropriata II, 305.
— producta II, 306.
— reciproca II, 305.
Agriculturchemie, vergl. Chemie, angewandte.
Aguſterde III, 54.
Alaun, frühere Kenntniſſe über denſelben IV, 56 ff.
— Unterſuchung der Erde in demſelben IV, 59 ff.
— Anſichten über den Alkaligehalt deſſelben IV, 62 ff.
— würfliger IV, 64.
Alaunerde IV, 55 ff.
— Anſichten über ihre Entſtehung aus Kieſelerde IV, 61 f.
— Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen Erde IV, 59 ff.
Alcali, ſiehe Alkali.
Alcali extemporaneum IV, 8.
— Pneum III, 24.
Alcaligène III, 214.
Alchemie, Namen und Begriff der II, 160.
— Patrone der II, 193 ff.
— ſpecielle Geſchichte der II, 139—262.
— Urſprung und Verbreitung der II, 144 ff.
— Verbote der II, 192 f.
— Verfall der II, 246 ff.
— Verhältniß der Chemie zur I, 89, 157, 280 (vergl. Alchemie, Zeitalter der, und Alchemie, ſpecielle Geſchichte der).
— Vertheidigung, letzte, der II, 253 ff.
— Zeitalter der I, 40.

Alchemiſten II, 160.
— Betrügereien der II, 251 ff.
— fahrende II, 186, 196.
— Schickſale der privatiſirenden II, 213 ff.
— Stellung und Verhältniſſe der II, 184 ff.
Alchemiſtiſche Geſellſchaften II, 188 ff.
— Schriftſteller, Dunkelheit derſelben II, 221 ff.
Aldehyd IV, 326.
Alembik II, 26.
Alembrothſalz IV, 195.
Algarotpulver IV, 109.
Alkaheſt I, 119, 129, 141. II, **240—243**.
Alkali, vergl. auch Alcali.
— fixes, mineraliſches, ſiehe Natron.
— fixes, vegetabiliſches, ſiehe Kali.
— flüchtiges, ſiehe Ammoniak.
— mineraliſches, ſiehe Natron.
— phlogiſtiſirtes IV, 372.
— vegetabiliſches, ſiehe Kali.
Alkalien, Conſtitution der III, 55—61.
— den Säuren entgegengeſetzt III, 61 f.
— Definition der III, 25.
— Eintheilung der III, 51.
— Entſtehung der III, 42—51.
— Erkenntniß der verſchiedenen III, 23, 24.
— Geſchichte der einzelnen fixen IV, 3—41.
— Kauſticität der III, 27—42.
Alkaloide IV, 407 ff.
Alkohol, vergl. Weingeiſt.
— Benennung IV, 279 ff.
Alumen der Alten IV, 56 ff.
Aluminium IV, 62.
Amalgame IV, 195 ff.
Amalgamationsproceß IV, 198 f.
Amberfett, Amberſtoff, Ambrein IV, 386.
Ameiſenſäure IV, 362 ff.
Ameiſenſäureäther IV, 311.
Amidkalium IV, 16 f.
Amylon IV, 406.
Ammoniak im Allgemeinen III, 236 ff., 242 ff.
— Conſtitution III, 246—250.
— Reactionen III, 245. 246.
— Vorkommen und Bildung III, 246.
— ätzendes III, 245.
— chlorſaures III, 363.
— eſſigſaures IV, 341.
— kohlenſaures III, 242 ff.
— ſalpeterſaures III, 250.
— ſchwefelſaures III, 250.
Ammoniakgas III, 246.
Ammonium III, 249.
Amphidſalze III, 82.
Analyſe, chemiſche II, 33.
— Name II, 58.
— auf trocknem Wege II, 36.
— auf naſſem Wege II, 50.
— der organiſchen Verbindungen IV, 244 ff.
— quantitative II, 68.
Analytiſche Chemie, ſiehe Chemie, analytiſche.
Anatas IV, 76.
Andronia II, 283.
Angewandte Chemie, ſiehe Chemie, angewandte.
Annalen der Chemie und Pharmacie I, 436.
— Gilbert's I, 402.
— Poggendorff's I, 402.
Annales de Chimie I, 316. III, 160.
— de Chimie et de Physique I, 373.
— du museum d'histoire naturelle I, 328, 355.
— des sciences naturelles I, 355.
Anthrazothionſäure IV, 378.
Antimon IV, 99 ff.
— metalliſches IV, 104 ff.
— Namen IV, 101 f.
— Zahl der Oxyde deſſelben IV, 108.
Antimonbutter IV, 109.
Antimonige Säure IV, 107.
Antimonium diaphoreticum IV, 108.
Antimonoxyd IV, 106 f.
Antimonoxydkali, weinſteinſ. IV, 351.
Antimonſäure IV, 108.
Antiphlogiſtiſche Theorie I, 304.
— Ausbildung derſelben um 1785 III, 154.
— Sieg derſelben III, 159 ff.
Apotheken, ſiehe Pharmacie.
Aqua fortis oder valens III, 228, 229.
Aquila alba IV, 192.
Arcanum epilepticum IV, 171.
— holsteiniense oder duplicatum IV, 20.
Archeus I, 102, 125, 136.
Arcueil, Société d', I, 332.
Argentan IV, 159.
Arragonit IV, 49.
Arſenige Säure IV, 90 ff.
Arſenik IV, 89 f.
— Erſte Bekanntſchaft mit ſeinen Verbindungen IV, 89 ff.
— Anſichten über die Natur des weißen IV, 91.
— Bekanntwerden des metalliſchen IV, 91 f.
— Benennung der Verbindungen IV, 98 f.

Arſenik, Kennzeichen des IV, 94.
— Namen IV, 98.
— Vorkommen des IV, 93.
Arſenikkleber IV, 95.
Arſeniköl oder -Butter IV, 97.
Arſenikſäure IV, 95 f.
Arſenikwaſſerſtoff IV, 97.
Athanor II, 20.
Athmen III, 190—208.
Atmoſphäre, Anſichten über die III, 188 ff.
— Erkenntniß ihrer Zuſammenſetzung III, 189 ff.
— Sauerſtoffgehalt derſelben III, 208 ff.
Atomgewichte, Unterſuchungen über die II, 390—398.
Atomgewichtstafeln II, 371—384.
Atomiſtiſche Theorie II, 385—398
Auflöſungen, Unterſuchungen über die II, 398—401 (vergl. auch Miſchungen).
Aufſchließen IV, 72 f.
Augmentation II, 161.
Auripigment IV, 90 ff., 97 ff.
Aurum mosaicum oder musivum IV, 130.
Auſtralerde III, 54.
Azot III, 214, 215.

Baryterde IV, 42 ff.
— Benennungen IV, 44.
— Conſtitution IV, 45.
— kryſtalliſirte ätzende IV, 44.
— kohlenſaure IV, 44.
— ſalzſaure IV, 44.
— ſchwefelſaure IV, 42 ff.
Baryum IV, 44 ff.
Baryumhyperoxyd IV, 46 f.
Baſis III, 69.
Beizen zum Färben IV, 397 f.
Benzoëblumen oder -Säure IV, 359 f.
Berliner Akademie I, 186.
— Geſellſchaft naturforſchender Freunde I, 349.
— Jahrbuch der Pharmacie I, 349.
Berlinerblau IV, 369 ff.
Bernſteinſalz oder -Säure IV, 361 f.
Beryllerde IV, 68 f.
Beſchlag II, 28.
Beſtandtheile, chemiſche, Anſichten über die; vergl. Verbindung.
Bezoar, mineraliſcher IV, 108.
Bitter, Welter's IV, 402.
Bittererde IV, 52 ff.
Bitterſalz IV, 52 ff.
Blauſäure IV, 369 ff.
— Entdeckung und Unterſuchung derſelben IV, 374 ff.
Blauſäure, oxydirte IV, 375, 378.
Blei IV, 131 ff.
— Reagentien auf daſſelbe IV, 133 ff.
Bleiextract, Goulard's IV, 342.
Bleiglas IV, 132.
Bleiglaſur IV, 132.
Bleioxyd IV, 131 f.
— braunes IV, 133.
— rothes IV, 132 f.
— eſſigſaures IV, 341 f.
— ſalpeterſaures IV, 136.
Bleiweiß IV, 135 f.
Bleizucker IV, 341 f.
Blende IV, 123.
Blutlauge IV, 370 ff.
— flüchtige IV, 373.
Blutlaugenſalz IV, 372 ff.
Blutſäure IV, 377.
Bologneſerſpath IV, 42.
Boracit III, 344.
Borax III, 339 ff.
Borarſäure III, 342 ff.
Boron III, 344.
Branntweinbrennerei, vergl. Chemie, angewandte.
Braunſtein IV, 82 ff.
Brechkelche IV, 105.
Brechweinſtein IV, 351.
Brennmaterial II, 21, 22.
Brenzeſſiggeiſt, vergl. Aceton.
Brenzſchleimſäure IV, 357.
Brenzweinſäure IV, 352.
Brom III, 372.
Brucin IV, 411.
Buccinatoren II, 190.
Bulletin de Pharmacie I, 355.
Butter IV, 382.
Butterſäure IV, 388.
Butyrum antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— bismuthi iſt Chlorwismuth.
— Zinci IV, 123 f.

Cadmia IV, 113 ff.
Cadmium IV, 124 f.
Calaëm IV, 118.
Calciniren II, 25.
Calciumhyperoxyd IV, 47.
Calomel IV, 192 ff.
Campher, ſiehe Kampher.
Capron- und Caprinſäure IV, 388.
Carthäuſerpulver IV, 103.
Cauſticität, ſiehe Kauſticität.
Cementation II, 39, 41.
Cementkupfer IV, 161.
Cerain IV, 386.
Cererde und Cerium IV, 69.

Chalkolith IV, 82.
Chamäleon, mineraliſches IV, 88 f.
Chemie, analytiſche I. 168, 175, 246. II, **33**—**78** (vergl. Analyſe).
— angewandte II, 120—137.
— Begriff II, 6.
— gerichtliche II, 63.
— höhere II, 254.
— Lehrbücher II, 8 ff.
— Lehrſtühle II, 18.
— mediciniſche, Zeitalter der I, 84.
— mineralogiſche II, 79—102.
— Namen II, 3 ff.
— organiſche IV, 231 ff.
— pharmaceutiſche II, 103—119.
— pneumatiſche III, 175 ff.
— Studium II, 8.
— techniſche II, 120—137.
Chinarinde, Unterſuchung derſelben IV, 407 f.
Chinaſäure IV, 407.
Chinin IV, 411.
Chlor III, 349 ff.
— Urſprung des Namens III, 357.
— und ſeine Verbindungen, Anſichten über die Conſtitution derſelben III, 352 ff.
Chloralkalien III, 364.
Chlorantimon IV, 108 f.
Chlorarſenik IV, 97.
Chlorblei IV, 136.
Chlorbleicherei III, 351.
Chlorboron III, 366.
Chlorcalcium IV, 50.
Chlorcyan IV, 378, 380.
Chloreiſen IV, 149.
Chlorgold-Salmiak IV, 209.
Chlorhydrat III, 350 f.
Chlorige Säure III, 364.
Chloriſtiſche Theorie, Aufſtellung derſelben III, 356 ff.
Chlorkalium IV, 19.
Chlorkohlenoxyd III, 366.
Chlorkohlenſtoff III, 366.
Chlormetalle III 351 f.
Chlornatrium III, 345.
Chlororyd III, 364.
Chlororydul III, 364.
Chlorphosphor III, 366.
Chlorqueckſilber IV, 189 ff.
Chlorſäure III, 362 f.
Chlorſchwefel III, 365.
Chlorſelen III, 366.
Chlorſilber IV, 201 ff.
Chlorſtickſtoff III, 366.
Chlorwismuth IV, 112.
Chlorzink IV, 123 f.
Chlorzinn IV, 130 f.
Choleſterin IV, 386.
Chrom IV, 81.
Chromalaun IV, 81.
Chrysocolla III, 336, 339. IV, **166** f.
Chrysulca III, 229.
Chyazic Acid IV, 377.
Chymie, Namen II, 4.
Cinchonin IV, 408, 411.
Citronenſäure IV, 365.
Clyſſus II, 11.
Cobalt, ſiehe Kobalt.
Colcothar IV, 144.
Columbium IV, 77.
Conſtitution der organiſchen Verbindungen IV, 263 ff.
Conterfey IV, 117.
Crell's Zeitſchriften I, 342.
Crocus martis IV, 144.
Crodonium III, 93.
Crystallus mineralis III, 223.
Cultur, Verhältniß der Chemie zur I, 285.
Cupellation II, 37, 40.
Cyan IV, 378.
Cyanammonium IV, 374.
Cyaneiſenkalium, gelbes IV, 372 ff.
— — rothes IV, 378.
Cyanige Säure IV, 381.
Cyankalium IV, 474.
Cyanqueckſilber IV, 374.
Cyanſäure IV, 378 ff.
Cyanurſäure IV, 380, 381.
Cyanverbindungen IV, 369 ff.

Dampfbad II, 22.
Delphinſäure IV, 388.
Deſtilliren II, 26.
Diabolus metallorum IV, 128.
Diamant III, 290 ff.
Diamantſpatherde III, 54.
Didym IV, 69.
Dinte, ſympathetiſche IV, 155 ff.
Dijoner Akademie I, 224.
Dimorphismus, Entdeckung des II, 409.
Donium III, 93.
Doppelſalze III, 73, 74.
Draco metallorum IV, 191.
— mitigatus IV, 192.
Dubliner Akademie I, 226.

Edelerde III, 54, 291.
Edinburger Societät I, 225.
Efflorescenz der Alkalien mit Säuren III, 25 ff., 31 ff.
Efflorescíren II, 402.

Eisen IV, 137 ff.
— Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit desselben IV, 139 f.
— Oxyde desselben IV, 143 ff.
— Reactionen desselben IV, 138.
— Trennung desselben vom Mangan IV, 87.
— Vorkommen desselben IV, 138 f.
Eisenbaum IV, 149.
Eisenchlorid und -Chlorür IV, 149.
Eisenkaliumcyanid IV, 378.
Eisenkaliumcyanür IV, 373.
Eisenoxydul, schwefelsaures IV, 146 ff.
Eisenoxyd, essigsaures IV, 340.
Eisensäure IV, 145 f.
Eisensalmiak IV, 150.
Eisessig IV, 334.
Eisöl, siehe oleum glaciale.
Elaidin IV, 389 f.
Elain IV, 388.
Elaylchlorür III, 366.
Elektricität, siehe Reibungselektricität u. Galvanismus.
Elektrochemismus II, 328—341.
Elektrochemische Theorie von Berzelius II, 339.
— von H. Davy II, 334.
Elemente I, 29. 45, 89, 119, 153, 165, 175. II, 267.
— der organischen Verbindungen IV, 244 ff.
Elixir II, 161 f.
Emaille IV, 71.
Epsomsalz IV, 52.
Erde, behauptete Bildung derselben aus dem Wasser III, 253 ff.
— glasartige oder glasachtige IV, 70.
Erden, Constitution der III, 55—61.
— Definition der III, 52.
— Eintheilung der III, 54.
— Entdeckung der verschiedenen III, 53.
— Erkenntniß der III, 52.
— Geschichte der einzelnen IV, 42 ff.
— vermeintlich neue III, 53, 54.
Erythronium IV, 80.
Erzalaun IV, 122.
Essichte Säure IV, 337 f.
Essigäther IV, 310 f.
Essiggährung IV, 335 ff.
Essiggeist, brenzlicher, vergl. Aceton.
Essigsäure IV, 332 ff.
— Ansichten über ihre Bildung und Constitution IV, 335 ff.
— Entstehung bei trockner Destillation organischer Substanzen IV, 334 f.
— Reinigung derselben IV, 333 f.
Euchlorine III, 364.
Eudiometer III, 209.
Färben, theoretische Ansichten darüber IV, 399.
Färberei, vergl. Chemie, angewandte.
Farbestoffe IV, 397 ff.
— Unterscheidung der subjectiven und objectiven IV, 399 f.
Ferment und Fermentation, vergl. Gährung.
Ferridcyankalium IV, 378.
Ferrocyankalium IV, 373.
Fette IV, 382 ff.
— frühere Ansichten über ihre Constitution IV, 384 f.
— Unterscheidung der verschiedenen IV, 385 f.
Fettsäure IV, 390 f.
Fettwachs IV, 386.
Feuer im Allgemeinen III, 170.
— die Wägbarkeit desselben bestritten III, 124 ff.
Feuerluft III, 202. 212.
Feuermaterie, Annahme einer ponderablen III, 121 ff.
— als Ursache der Kausticität betrachtet III, 28 ff.
Filtriren II, 26.
Flüssigkeit, Cadet's rauchende arsenikalische IV, 98.
Fluor III, 370.
Fluorboron III, 370 f.
Fluorcalcium III, 366 ff.
Fluorkiesel III, 368 ff.
Flußmittel II, 25.
Flußsäure III, 368 ff.
Flußspath III, 366 ff.
Formeln, chemische, siehe Zeichen, chemische.
Friedrichssalz IV, 40.
Fumigatorium perpetuum joviale IV, 130.

Gährung IV, 285 ff.
— Ansicht, daß sie auf einer Uebertragung der Bewegung beruhe IV, 293 ff.
— Beobachtung des dabei sich entwickelnden Gases IV, 289.
— Kenntnisse der Alten darüber IV, 285 f.
— Lavoiser's und spätere Ansichten darüber IV, 296 ff.
— Unterscheidung derselben von der Effervescenz IV, 290 f.
— Verwirrung dieses Begriffs bei den Alchemisten und Jatrochemikern IV, 286 ff.
Galizenstein IV, 122.
Gallenfett IV, 386
Gallussäure IV, 366 ff.
Galmei IV, 113 ff.
— Benennung IV, 115.

Galmei, Unterſcheidung der verſchiedenen Arten IV, 121.
Galvanismus, Erkenntniß des II, 329.
— Erkenntniß der chemiſchen Wirkungen des II, 330.
Gaſe im Allgemeinen III, 175 ff.
— Beſtimmung des ſpecifiſchen Gewichtes der III, 186 ff.
— Unterſuchungen über die Verbindungsverhältniſſe der II, 377.
— Unterſchied zwiſchen ihnen und den Dämpfen III, 178, 179, 187, 188.
— vergl. die einzelnen und Luft.
Gas, Einführung des Namens III, 178.
— ölbildendes III, 298 f.
— ſalzſaures III, 348.
Gas sylvestre III, 178, 284.
Gefäße, chemiſche, Material dazu II, 28.
Gehlen's Journal I, 342.
Gelatiniren kieſelhaltiger Körper IV, 73.
Gelb, Kaſſler IV, 136.
Gelbbleierz IV, 80.
Gerbſtoff oder Gerbſäure IV, 368.
Geſellſchaften, gelehrte I, 161 (vergl. auch die einzelnen).
— alchemiſtiſche II, 188.
Gilbert's Annalen I, 402.
Glätte IV, 132.
Glas, und Färbung deſſelben IV, 70 f.
Glauberſalz IV, 40.
Glycerin IV, 386.
Glycinerde IV, 68 f.
Göttinger Societät I, 212.
Gold IV, 205 ff.
— Färbung des Glaſes damit IV, 216 ff.
— Löslichkeit in Schwefelleber IV, 216.
— Scheidung vom Silber IV, 206 ff.
— Werthverhältniß zum Silber IV, 208.
Goldoxyd und -Oxydul IV, 220.
Goldoxyd-Ammoniak IV, 210 ff.
Goldpurpur IV, 218 ff.
Goldſchwefel IV, 104.
Goldſolution, Reactionen derſelben IV, 208 ff.
Goldtropfen, Lamotte's IV, 150.
Graphit III, 289 f.
Grünſpan IV, 339 f.
Gyps IV, 51.

Haarlemer Geſellſchaft I, 212.
Halbmetalle III, 94, 95.
Halogen III, 357.
Haloidſalze III, 82.
Harmonika, chemiſche III, 261.
Harnſalz, flüchtiges III, 244.
— ſchmelzbares III, 337.
Harnſäure IV, 380.
Harnſteine IV, 380.
Harnſtoff IV, 380 f.
Hermetiſche Geſellſchaft II, 256—259.
Hippurſäure IV, 361.
Hircinſäure IV, 388.
Holzeſſig IV, 334 f.
Holzgeiſt IV, 329.
Holzſäure IV, 335.
Homunculus II, 244.
Honigſteinſäure IV, 368 f.
Hornblei IV, 136.
Hornſilber IV, 202.
Hornwismuth IV, 113.
Hüttenrauch IV, 98.
Hydrogen III, 262.
Hydroſiderum III, 92. IV, 140.
Hydrothionſäure III, 319.

Jatrochemie I, 84, 142.
Indigo IV, 400 ff.
Inſtitut, franzöſiſches I, 316.
Jod III, 371 f.
Jodcyan IV, 378.
Jodſäure III, 372.
Journale, ſiehe Zeitſchriften.
Journal de Chimie médicale I, 355.
— des mines I, 328.
— de Pharmacie I, 355.
— de Physique I, 299.
— des Savants I, 299.
Iridium IV, 228 ff.
Iſomerie, Entdeckung der II, 410.
Iſomorphismus II, 92, 405—409.
— Einfluß der Entdeckung deſſelben auf die Atomgewichtsbeſtimmungen II, 396.
Judengold IV, 130.
Jungfernmilch IV, 342.
Junonium IV, 125.

Kältemiſchungen II, 401. III, 222.
Kakodyl IV, 98.
Kali IV, 3 ff.
— Benennungen IV, 8, 35 f.
— Vorkommen IV, 8.
— ätzendes IV, 9 ff.
— — kryſtalliſirtes IV, 11.
— — Waſſergehalt des geſchmolzenen IV, 18.
— chlorſaures III, 362 f.
— eiſenſaures IV, 145 f.
— eſſigſaures IV, 340 f.
— doppelt kohlenſaures IV, 9.
— kohlenſaures IV, 3 ff.
— — frühere Kenntniſſe über daſſelbe IV, 3 ff.

Kali, manganſaures und übermanganſaures IV, 88 f.
— oxalſaures IV, 353 f.
— ſalpeterſaures, ſiehe Salpeter.
— ſalzſaures IV, 19.
— ſchwefelſaures IV, 19 f.
— ſaures ſchwefelſaures IV, 20.
— weinſteinſaures, ſaures IV, 347 ff.
— — neutrales IV, 350.
Kali-Natron, weinſteinſaures IV, 350.
Kalium IV, 11 ff.
— Entdeckung IV, 11 ff.
— Anſichten über ſeine Conſtitution IV, 14 ff.
Kaliumeiſencyanid IV, 378.
Kaliumeiſencyanür IV, 373.
Kaliumhyperoxyd IV, 18.
Kalk, Kauſticität deſſelben III, 27—42.
Kalke der Metalle, vergl. Metallkalke.
Kalkerde IV, 47 ff.
— ätzende IV, 47 ff.
— Erkenntniß ihrer Eigenſchaften IV, 48.
— kohlenſaure IV, 47 ff.
— ſalzſaure IV, 50.
— ſalpeterſaure IV, 50.
— ſchwefelſaure IV, 51.
Kalkgas III, 284.
Kalkſalpeter IV, 50.
Kalkſpath IV, 49.
Kampher IV, 357 f.
— aus ätheriſchen Oelen IV, 394 f.
— künſtlicher IV, 395.
Kampheröl, Libav's IV, 358.
Kampherſäure IV, 357 f.
Kauſticität III, 27—42.
Kauſtikum III, 42.
Kermes, mineraliſcher IV, 102 ff.
Kies IV, 146.
Kieſelerde IV, 69 ff.
— angebliche künſtliche Erzeugung derſelben IV, 74.
— Anſichten über ihre chemiſche Natur und Conſtitution IV, 73 ff.
— Gelatiniren derſelben IV, 73.
— lösliche Modification derſelben IV, 73.
— Verbindung mit alkaliſchen Subſtanzen IV, 70 ff.
Kieſelfeuchtigkeit IV, 72.
Kieſelfluorwaſſerſtoff III, 369.
Kitt II, 28.
Klaprothium IV, 82, 125.
Kleber IV, 406.
Kleeſäure, vergl. Oxalſäure.
Knallgasgebläſe II, 24. III, 265.
Knallgold IV, 210 ff.
Knallluft III, 265.
Knallſäure IV, 379.
Knallpulver III, 227.
Knallqueckſilber IV, 379.
Knallſilber, Berthollet's IV, 203 f.
— Howard's oder Brugnatelli's IV, 379.
Kobalt IV, 150 ff.
— Erkenntniß deſſelben als eines eigenthümlichen Metalls IV, 153.
Kobaltſäure IV, 154.
Kochſalz III, 345 f.
— Erkenntniß des Alkalis in demſelben IV, 23 ff.
— regenerirtes IV, 19.
Königswaſſer III, 348 f.
Kohle, organiſche III, 288 f.
Kohlenoxyd III, 293 ff.
Kohlenſäure, Anſichten über ihre Conſtitution III, 285 ff.
— Benennungen III, 284.
— Erkenntniß derſelben III, 279.
Kohlenſtickſtoffſäure IV, 402.
Kohlenſtoff und Verbindungen deſſelben III, 279.
Kohlenwaſſerſtoff III, 296 ff.
Kopenhagener Akademie I, 244.
Korkſäure IV, 358 f.
Kreideſäure III, 284.
Kryſtallgeſtalt der Mineralien, Unterſuchungen über die II, 82—86.
— der chemiſchen Verbindungen, Unterſuchungen über die II, 402 — 410.
Kryſtalliſiren II, 25.
Kryſtallographie II, 82 ff.
Kühlfaß II, 28.
Kupfer IV, 159 ff.
— Fällung durch Eiſen IV, 163 f.
— Färbung des Glaſes durch IV, 161 f.
— Färbung des Ammoniaks durch IV, 164.
— Färbung durch Arſenik IV, 94.
— Oxyde deſſelben IV, 165 f.
Kupferchlorid und -Chlorür IV, 171 f.
Kupfergummi IV, 172.
Kupfernickel IV, 157.
Kupferoxyd, arſenigſaures IV, 172.
— eſſigſaures IV, 339.
— ſalpeterſaures IV, 172.
— ſchwefelſaures IV, 168 ff.
Kupferſalmiak IV, 171.
Kupferſpiritus IV, 333.

Laboratorien II, 18.
Lac argenti IV, 202.
— mercurii IV, 193.
— virginale oder virginis IV, 342.
Lampen, chemiſche II, 23.
Lanthan IV, 69.
Laſurſtein IV, 67.

Digitized by Google

Lackfarben IV, 397 f.
Laugenſalz III, 24.
Lebensluft III, 212.
Leuchtſtein, Bononiſcher IV, 42.
Liquor anodynus mineralis IV, 301.
— silicum IV, 72.
Lithion IV, 41.
Löslichkeit II, 398.
Löſungen, ſiehe Auflöſungen.
Löthrohr II, 42—49. IV, 413.
Löwe, grüner II, 225.
Londoner Societät I, 162.
Luft, vergl. Atmoſphäre.
— über die Verwandlung des Waſſers in III, 188 f.
— über ihre Mitwirkung bei der Verbrennung und Verkalkung III, 130 ff.
— brennbare III, 262 (vergl. Waſſerſtoff).
— dephlogiſtiſirte III, 200.
— fire III, 34, 282.
— hepathiſche III, 319.
— mephitiſche III, 214, 284.
— phlogiſtiſirte III, 214.
— verdorbene III, 201, 214.
Luftſäure III, 283.
Lumen philosophicum III, 261.

Magiſterium II, 161, 162.
Magneſia, vergl. Bittererde.
Magnesia alba IV, 53 f.
Magnet IV, 144.
Magnium oder Magneſium IV, 55.
Malergold IV, 130.
Malleus metallorum IV, 191.
Manchester Society I, 367.
Mangan IV, 82 ff.
— Trennung deſſelben vom Eiſen IV, 87.
— Oxyde deſſelben IV, 87 f.
Manganoxydul, ſchwefelſaures IV, 87.
Manganſäure IV, 88 f.
Manna metallorum IV, 192.
Marcaſit IV, 110.
Margarin IV, 387.
Margarinſäure IV, 388.
Materia perlata Kerkringii IV, 108.
Materia prima der Alchemiſten II, 224.
Material zu chemiſchen Gefäßen II, 28.
Materialiſten unter den Alchemiſten II, 234.
Mauerſalpeter IV, 50.
Meconſäure IV, 409 f.
Medicin, Verhältniß der Chemie zur I, 46, 156, 290 (vergl. Chemie, mediciniſche, Zeitalter der —).
Melinum IV, 125.
Mémoires du Museum d'histoire naturelle I, 355.
Memphitiſche Tafel II, 223.
Menachine IV, 76.
Mennige IV, 132 f.
Menſtruum II, 15, 240.
Menstruum sine strepitu IV, 213.
— universale II, 240—243.
Mercur, vergl. Queckſilber.
Mercur der Weiſen (mercurius philosophorum) II, 224. III, 304.
Mercurius animalis III, 244.
— dulcis IV, 192.
— vegetabilis IV, 279.
— vitae IV, 109.
Meretrix metallorum IV, 161.
Meſſing IV, 113 ff.
Metalle III, 90.
— im Allgemeinen, ſiehe III, 171.
— Anſichten über ihre Zuſammenſetzung und Entſtehung III, 96 ff.
— Bekanntwerden der III, 91, 92.
— Benennung III, 93.
— Definition der III, 94.
— Eintheilung der III, 94.
— Geſchichte der einzelnen ſchweren IV, 76.
— Verkalkung durch Säuren III, 152.
— vermeintlich neue III, 92.
— Verſuch, ihren Phlogiſtongehalt zu beſtimmen III, 143.
Metallfällungen II, 362. IV, 414.
Metallgemiſch, leichtflüſſiges (Newton's, Homberg's, Roſe's u. A.) IV, 137.
Metallkalke oder Oxyde, ſiehe III, 172.
— Anſichten über ſie um 1770 III, 142 ff.
Metalloide III, 96.
Metallſalze III, 63.
— Conſtitution derſelben III, 77.
Metallurgie, vergl. Chemie, angewandte.
Metallveredlung I, 54 (vergl. Metallverwandlung).
Metallverwandlung I, 40, 61.
— Beweiſe für die II, 164.
— juriſtiſche Ueberzeugung von der II, 172.
Metallverwandlungen (alchemiſtiſche) II, 168, 169, 171, 176, 177, 211.
Mephitis III, 284, 285.
Metamerie, Unterſcheidung der II, 411.
Microcosmiſches Salz III, 337.
Milchſäure IV, 364 f.
Milchzucker IV, 405.
Mineralkermes IV, 102 ff.
Mineralogie, chemiſche II, 79 ff.
Mineralogie, Verhältniß der Chemie zur I, 284.
Mineralſäuren III, 12.
Mineralſyſteme II, 80.

Digitized by Google

Mineralwaſſeranalyſe, vergl. Analyſe auf naſſem Wege.
Miſchungen, den Verbindungen entgegengeſetzt II, 369, 400 (vergl. Auflöſungen).
Miſtbad II, 22.
Mithridat II, 105.
Mittelſalz III, 63 ff.
— Macquer's arſenikaliſches IV, 96.
Mohnſäure IV, 409 f.
Mohr, ſiehe Aethiops.
Molybdän IV, 79.
Morphium IV, 410.
Mors metallorum IV, 191.
Moſchus, künſtlicher IV, 395.
Münchner Akademie I, 212.
Münzen, alchemiſtiſche II, 171.
Muriaticum III, 359.
Murrhiniſche Gefäße IV, 71 f.
Muſivgold IV, 130.
Myricin IV, 386.
Myſtiker unter den Alchemiſten II, 234.

Nancyſäure IV, 365.
Naphtha IV, 305.
Narcotin IV, 411.
Natrium IV, 39.
Natron IV, 23 ff.
— Benennungen IV, 35 f.
— Erkenntniß deſſelben als eines eigenthümlichen Alkalis IV, 29 ff.
— Vorkommen IV, 36 f.
Natron, eſſigſaures IV, 341.
— kohlenſaures IV, 23 ff.
— — Darſtellung aus dem Kochſalz IV, 37 ff.
— doppelt kohlenſaures IV, 39 f.
— phosphorſaures III, 336 f.
— ſalpeterſaures IV, 40.
— ſchwefelſaures IV, 40.
Natron-Alaun IV, 64.
Natron-Ammoniak, phosphorſaures III, 336 f.
Natron-Kali, weinſteinſaures IV, 350.
Nerventinktur, Beſtuſcheff'ſche IV, 149.
Neuſilber IV, 159.
Neutraliſiren III, 62.
Neutralität II, 354.
Neutralſalze III, 63.
— Unterſuchung ihrer Zuſammenſetzung II, 355.
Nicholſon's Journal I, 362.
Nichts, weißes IV, 121.
Nickel IV, 157 ff.
Nickolan III, 93.
Niobium IV, 77.
Nitrogène III, 214.
Nitrum der Alten IV, 23 ff.
Nitrum fixum IV, 7.
— flammans III, 250.
— vitriolatum IV, 20.
Nomenclatur, chemiſche I, 321. II, 412—421.
Nürnberger alchemiſtiſche Geſellſchaft II, 190.

Oefen, chemiſche II, 20, 21.
Oel des öelerzeugenden Gaſes oder der holländiſchen Chemiker III, 366.
Oele, fette IV 382 ff., vergl. Fette.
— fire, weſentliche, ätheriſche IV, 391.
— flüchtige IV, 391 ff.
— — Entzündung derſelben durch Säuren IV, 395 f.
Oelſäure IV, 388.
Offa Helmontii III, 245.
Oleum animale Dippelii IV, 394.
— antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— calcis IV, 50.
— glaciale III, 312.
— martis IV, 149.
— silicum IV, 72.
— sulphuris III, 251.
— tartari per deliquium iſt zerfloſſenes kohlenſaures Kali.
— vitrioli III, 305.
— zinci IV, 123 f.
Operment IV, 99.
Opium, Unterſuchung deſſelben IV, 408 ff.
Opiumſäure IV, 409 f.
Osmium IV, 228 ff.
Oxalſäure IV, 353 ff.
Oxalſäureäther IV, 311.
Oxyde der Metalle im Allgemeinen III, 172.
— Unterſuchung ihrer Zuſammenſetzung III, 165.
Oxygen III, 212.
Ovum philosophicum II, 235.

Packfong IV, 159.
Palingeneſie II, 243.
Palladium IV, 227 f.
Panacea antimonialis IV, 104.
— holsatica oder duplicata IV, 20.
Panacee II, 178.
Panacée mercurielle IV, 193.
Panchymagogum minerale oder Quercetani IV, 192.
Pariſer Akademie I, 180, 316.
— hermetiſcher Verein II, 188.
Particular II, 161.
Pechblende IV, 82.
Perlſäure III, 337.

Digitized by Google

Petersburger Akademie I, 244.
Pflaſter IV, 383 f.
Pharmacie II, 103.
Pharmacopöen, ſiehe Pharmacie.
Phillips' Journal I, 362.
Philosophical Magazin I, 362.
Philosophical Transactions I, 162.
Phlogiſton I, 150—152, 189, 222, 223, 229, 233, 242, 253, 261. III, 112, 113, 173.
— Betrachtung des Waſſerſtoffs als III, 152.
— Verſuche, es darzuſtellen III, 151 ff.
Phlogiſtontheorie (vergl. Phlogiſton) I, 148—153, 264—267, 311. III, 173.
— Aufſtellung derſelben III, 108 ff.
— in ihrer Ausbildung um 1770 III, 141 ff.
— Bekämpfung derſelben III, 144 ff.
— Vertheidigung derſelben III, 146 ff.
— Sturz derſelben III, 164.
— ſpätere Erinnerungen an ſie III, 167.
— Zeitalter der I, 145.
Phosgen III, 366.
Phosphor, Anſichten über den III, 331 ff.
— Benennungen deſſelben III, 331.
— Darſtellung deſſelben III, 329.
— Entdeckung deſſelben III, 327 ff.
— früherer Begriff dieſes Wortes III, 327.
— Baldwin'ſcher oder hermetiſcher IV, 50.
— Canton'ſcher IV, 52.
— Brand'ſcher, Kunkel'ſcher, Krafft'ſcher oder Boyle'ſcher III, 331.
— Homberg'ſcher IV, 50.
Phosphorcalcium III, 337.
Phosphorchlorür und -Chlorid III, 366.
Phosphorige Säure III, 334.
Phosphorglas III, 335 f.
Phosphormetalle III, 337.
Phosphororyd III, 334.
Phosphorſäure III, 331 ff.
— Modificationen der III, 333.
— glaſige III, 335 f.
Phosphorwaſſerſtoffgas III, 334 f.
Phtor III, 371.
Phyſik, Verhältniß der Chemie zur I, 281.
Pikrinſäure oder Pikrinſalpeterſäure IV, 402.
Pillen, ewige IV, 105.
Platin IV, 220 ff.
— Bearbeitung deſſelben IV, 225.
— Wirkung auf Waſſerſtoff IV, 226.
Platinſalmiak IV, 224.
Plumbago III, 290. IV, 79.
Plumbum candidum der Römer IV, 125 ff.
— nigrum — IV, 131.
Plutonium IV, 45.
Pneumalkali III, 24.
Poggendorff's Annalen I, 402.
Polychreſtſalz, Glaſer's IV, 20.
— Seignette's IV, 350.
Polymerie, Entdeckung der II, 410, 411.
Pompholyx IV, 121.
Porcellan, vergl. Chemie, angewandte.
— Reaumür'ſches IV, 71.
Pottaſche, ſiehe Kali, kohlenſaures.
Präcipitat, rother IV, 183.
— weißer IV, 194.
Primitiverde III, 52.
Primitivſäure III, 13—16.
Principium sorbile III, 212.
Projection II, 163.
Proportionalzahl II, 373.
Proportionen, multiple, Entdeckung der II, 370.
Prunellenſalz III, 223. IV, 19.
Pulvis Algaroti oder angelicus IV, 109.
Purpur, Caſſius' mineraliſcher IV, 218.
Pyrophor IV, 64 ff.
— flüſſiger IV, 98.
Pyrophosphorſäure III, 333.
Pyro — ſäuren, vergl. Brenz —ſäuren.

Quantitative Unterſuchungen, Zeitalter der I, 270.
Quantitative Unterſuchungsweiſe I, 270 — 279.
Quarterly Journal of Science etc. I, 410.
Quarz, wurde für verwandeltes Waſſer gehalten III, 253.
Queckſilber IV, 172 ff.
— Anſichten über daſſelbe als Element IV, 173 f.
— Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben IV, 174 ff.
— angebliche künſtliche Darſtellung deſſelben IV, 177 ff.
— angebliche Fixirung und Gefrieren deſſelben IV, 179.
Queckſilberchlorid IV, 189 ff.
Queckſilberchlorür IV, 192 ff.
Queckſilberoxyd IV, 182 f.
— ſalpeterſaures IV, 195.
— ſchwefelſaures IV, 188 f.
Queckſilberoxydul IV, 183.
— ſalpeterſaures IV, 195.
Queckſilberpräparate, arzneiliche Anwendung derſelben IV, 179.
Queckſilberſalpeter oder -Vitriol IV, 195.

Radical, organiſches IV, 265 ff.
Radicaleſſig IV, 333.
Reagentien, ſiehe Analyſe auf naſſem Wege.
Realgar IV, 89 ff., 98 f.
Reduciren III, 106.
Reibungselektricität, Erkenntniß der II, 328.
— Erkenntniß ihrer chemiſchen Wirkungen II, 329.
Reißblei III, 290. IV, 79.
Retorte II, 27.
Rhodium IV, 228.
Riechſtoff IV, 394.
Rochelleſalz IV, 350.
Rohrzucker IV, 403 f.
Ros vitrioli III, 305.
Roſe'ſche Geſellſchaft II, 190.
Roſenkreuzer II, 188.
Rosmarinöl IV, 393.
Rothgültigerz IV, 204.
Royal Society I, 162.
Rozier's Journal I, 299.
Rubinglas IV, 216 ff.
Rusma IV, 97.
Rutil IV, 76.

Sättigungspunkt II, 354.
Säuren III, 8.
— den Alkalien entgegengeſetzt III, 61 f.
— Benennung der III, 11.
— Conſtitution der III, 13—22.
— Definition der III, 9.
— Eintheilung der III, 12.
— Erkenntniß der III, 8.
— verſchiedene Stärke der III, 10.
— organiſche IV, 331.
Sal ammoniacum der Alten III, 237.
— — Uebertragung dieſes Namens auf den Salmiak III, 237.
— — fixum IV, 50.
— — secretum Glauberi III, 250.
— anglicum oder catharticum IV, 52.
— aperitivum Fridericianum IV, 40.
— dublicatum IV, 20.
— febrifugum oder digestivum oder diureticum IV, 19.
— microcosmicum III, 337.
— mirabile Glauberi IV, 40.
— polychrestrum Glaseri IV, 20.
— sedativum III, 342.
— tartari oder vegetabile IV, 8.
— urinae fixum III, 337.
— volatile olei vitrioli III, 312.
Salarmoniak, ſiehe Salmiak.
Salmiak, Benennungen III, 239.
— Bereitung III, 239 f.
Salmiak, Conſtitution III, 241 f.
— Name III, 238.
— ſirer IV, 50.
— flüſſiger IV, 341.
— geheimer, Glaubers III, 250.
Salpeter III, 219.
— Anſichten über ſeine Zuſammenſetzung und Entſtehung III, 223—225.
— Bekanntwerden deſſelben III, 219, 220.
— Benennungen III, 220 f.
— Eigenſchaften III, 222, 223.
— Vorkommen und Darſtellung III, 221 f.
— erdiger IV, 50.
— ſirer IV, 7.
— flammender III, 250.
— würfliger IV, 40.
Salpeteräther IV, 306 ff.
Salpetergas III, 233.
Salpeterluft, dephlogiſtiſirte III, 236.
Salpeterſäure, Anſichten über die Conſtitution der III, 230 ff.
— Benennungen III, 228.
— Darſtellung III, 225—228.
— Eigenſchaften III, 229.
— Reinigung von Salzſäure IV, 201.
— Vorkommen III, 229.
— bei der Verbrennung von Waſſerſtoff beobachtet III, 277 f.
— dephlogiſtiſirte III, 235.
— phlogiſtiſirte III, 235.
— rauchende III, 233 ff.
— verſüßte IV, 306 ff.
Salpetrige Säure III, 233 ff.
Salz, Namen III, 2.
— armeniſches III, 238.
— der Kunſt, Weisheit oder Wiſſenſchaft IV, 195.
— engliſches IV, 52.
— philoſophiſches III, 311.
Salze im Allgemeinen III, 1.
— analoge III, 72.
— eigentliche III, 61.
— — Begriffsbeſtimmung III, 66.
— — Benennung der III, 62.
— — Conſtitution III, 74—84.
— — Eintheilung nach der Anzahl der Beſtandtheile III, 73.
— — Eintheilung nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile III, 69.
— Tachenianiſche IV, 8.
Salzäther IV, 309 f.
— ſchwerer IV, 310.
Salzgas, zündendes III, 351.
Salzige Säure III, 354.
Salzöl, ſchweres IV, 310.
Salzſäure III, 346 ff.

Salzſäure, Anſichten über die Conſtitution derſelben III, 352 ff.
— Benennungen der III, 347 f.
— Bereitung der III, 346 f.
— Eigenſchaften der III, 347 f.
— bedeutete auch Chlor III, 354.
— dephlogiſtiſirte III, 351, 353.
— orydirte III, 354.
— überorydirte III, 363.
— verſüßte IV, 309 f.
Salzſäure-Gas III, 348.
Samech Paracelsi IV, 350.
Sandarach IV, 89 ff., 98.
Saturnit III, 92.
Sauerkleeſalz IV, 353 ff.
Sauerſtoff I, 240, 306. III, 175.
— Anwendung zur Wärmeerzeugung III, 207.
— Benennungen deſſelben III, 212.
— Bereitung III, 206.
— Entdeckung durch Prieſtley III, 199.
— Entdeckung durch Scheele III, 202.
— Lavoiſier's Anſprüche auf die Entdeckung deſſelben III, 204 f.
— Entwicklung durch Pflanzen III, 208.
— theoretiſche Anſichten über denſelben III, 212, 213.
Sauerſtoffäther IV, 327 f.
Sauerſtoffgasgebläſe II, 24.
Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre III, 208 ff.
Scheel IV, 78.
Scherer's Journal I, 342.
Schießpulver III, 225—227.
Schleimſäure IV, 356 f.
— brenzliche, IV, 335, 357.
Schleimzucker IV, 405.
Schmalte IV, 153.
Schmelzpulver III, 227.
Schmelztiegel II, 25, 29.
Schminkweiß IV, 112.
Schnellfluß, Baumé's III, 227.
Schwefel III, 301.
— ältere Anſichten über die Natur deſſelben III, 302 f.
— phlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution deſſelben III, 307 ff.
— antiphlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution deſſelben III, 309 f.
— ſpätere Unterſuchungen über ſeine Unzerlegbarkeit III, 310 f.
— Erkenntniß deſſelben in den natürlichen Schwefelmetallen III, 322 ff.
Schwefeläther IV, 305.
Schwefelalkohol III, 321.
Schwefelammonium III, 250 f.
Schwefelantimon IV, 100 ff.
Schwefelarſenik IV, 89 ff. 97.
Schwefelbalſam IV, 389.
Schwefelblauſäure IV, 377.
Schwefelblei IV, 133.
Schwefelblumen III, 301 f.
Schwefelcalcium IV, 52.
Schwefelchlorür und -Chlorid III, 365.
Schwefelcyan IV, 379.
Schwefelcyanwaſſerſtoffſäure IV, 377.
Schwefeleiſen IV, 146 ff.
Schwefelkalium IV, 20 ff.
Schwefelkohlenſtoff III, 320 ff.
Schwefelkupfer IV, 168.
Schwefelleber IV, 20 ff.
— flüchtige III, 250 f.
Schwefelleberluft III, 319.
Schwefelluft, ſtinkende III, 319.
Schwefelmetalle III, 322 ff.
— Feuererſcheinung bei ihrer Bildung III, 325.
Schwefelmilch III, 301.
Schwefelnaphtha IV, 305.
Schwefelqueckſilber IV, 184 ff.
Schwefelſäure, phlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution der III, 307 ff.
— antiphlogiſtiſche Anſichten über die Conſtitution der III, 309 f.
— Darſtellung III, 303 ff.
— Eigenſchaften III, 306. IV, 414.
— Vorkommen III, 306.
— bedeutete auch ſchweflige Säure III, 316.
— waſſerfreie III, 311 ff.
Schwefelſalz, Stahl's III, 315.
Schwefelſalze III, 82, 325.
Schwefelſeife IV, 22.
Schwefelwaſſerſtoff III, 317 ff.
Schwefelweinſäure IV, 325.
Schwefelzink IV, 123.
Schwefelzinn IV, 130.
Schweflige Säure III, 313 ff.
Schweigger's Journal I, 402.
Schwere, negative des Phlogiſtons III, 148 ff.
Schwererde IV, 44.
Schwerſpath IV, 42 f.
Sedativſalz III, 342.
Seife IV, 382 ff.
— Starkey'ſche IV, 391 f.
Seifenſpiritus IV, 389.
Seignetteſalz IV, 350.
Selen III, 338.
Selenit IV, 51.
Sicherheitsröhren IV, 413.
Siderum III, 93. IV, 140.
Silber IV, 198 ff.
— Scheidung vom Gold IV, 206 ff.
— Werthverhältniß zum Gold IV, 208.
Silbermilch IV, 202.

Silberoxyd, ſalpeterſaures, IV, 200.
— ſchwefelſaures, IV, 200.
Silberoxyd-Ammoniak IV, 203.
Silberſalpeter oder -Vitriol IV, 200.
Silberſalze, Reactionen derſelben IV, 199.
Silicium IV, 75.
Sirium III, 93.
Société philomatique I, 354.
Soda IV, 35 (vergl. Natron, kohlenſaures).
Spagiriſche Kunſt II, 160.
Spiauter IV, 110.
Spießglanz oder Spießglas IV, 101.
Spießglanzblumen IV, 107.
Spießglanzglas IV, 107.
Spießglanzguß II, 41.
Spießglanzöl oder -Butter IV, 109.
Spießglanzſchwefel, figirter IV, 103.
Spiritus animalis oder urinae III, 244.
— fumans Beguini oder Boylei oder sulphuratus u. a. III, 251.
— — Libavii IV, 130.
— mundi II, 230.
— nitro-aëreus III, 191—194.
— ophthalmicus Mindereri IV, 341.
— salis marini coagulatus IV, 19.
— rector IV, 394.
— sylvestris III, 284 (vergl. gas sylvestre).
— vitrioli III, 305, 314.
Spirituslampen II. 23.
Stärkmehl IV, 406.
Stahl IV, 140 ff.
Stearin IV, 388.
Stearinſäure IV, 388.
Stearopten aus ätheriſchen Oelen IV, 394 f.
Stein der Weiſen II, 161.
— Anſichten über den II, 160.
— Anſichten über die Darſtellung des II, 216.
— Darſtellung II, 224.
— ſeine Darſtellung beruht auf Prädeſtination II, 216.
— die Mittheilung der Darſtellung deſſelben iſt ſündhaft II, 217.
— Mittel, um ſeine Darſtellung kennen zu lernen II, 218—221.
— äußere Eigenſchaften II, 162.
— gewichtvermehrende Kraft II, 175.
— mediciniſche Kraft II, 177.
— vervielfältigende Kraft II, 163.
— ſonſtige wunderbare Eigenſchaften II, 182.
Stibium IV, 100 ff. (hinſichtlich der einzelnen Verbindungen vergl. Antimon).
Stickoxyd III, 232.
Stickoxydul III, 236.
Stickſtoff III, 175.
— Benennungen deſſelben III, 214.
— angebliche Bildung deſſelben aus Waſſer III, 216, 217.
— Conſtitution III, 248 f.
— Entdeckung durch Rutherford III, 200.
— Entdeckung durch Scheele III, 201.
— nähere Erkenntniß deſſelben III, 214.
— theoretiſche Anſichten über den III, 215 ff.
Stickſtoffkalium IV, 16 f.
Stockholmer Akademie I, 244.
Stöchiometrie, Geſchichte der II, 353—401.
— Namen II, 360.
Strontianerde IV, 47.
Strontium, vergl. Baryum.
Strontiumhyperoxyd IV, 47.
Strychnin IV, 411.
Sublimat (Queckſilber-) IV, 189.
— verſüßter IV, 192.
Sublimiren II, 26.
Süßerde IV, 68 f.
Sulphur auratum IV, 104.
— philosophorum III, 304.
Sumpfgas III, 297 f.
Sydneia III, 54.

Tabula smaragdina II, 147.
Talkerde IV, 55 (vergl. Bittererde).
Tannin IV, 368.
Tantal IV, 77.
Tartarus (des Paracelſus) I, 101.
Tartarus, Name, IV, 347.
— boraxatus IV, 350.
— chalybeatus IV, 352.
— emeticus oder stibiatus, iſt Brechweinſtein.
— solubilis oder tartarisatus IV, 350.
— vini oder regeneratus IV, 341.
— vitriolatus IV, 19.
Taylor's Journal I, 362.
Tellur IV, 109 f.
Temperaturangaben II, 24.
Terra foliata IV, 341.
— nobilis III, 54, 291.
— vitrescibilis IV, 70.
Terpenthinöl IV, 392 f.
Thermometer II, 24.
Thelike III, 59.
Thieröl, flüchtiges, IV, 393 f.
Thomſon's Annals I, 367.
Thonerde, vergl. Alaunerde.
Thorerde, die ältere III, 54.

Thorerde, die neuere IV, 69.
Tilloch's Journal I, 362.
Tinctura sulphuris volatilis III, 251.
Tinktur II, 155, 161 f.
Titan IV, 76.
Töpferkunst, vergl. Chemie, angewandte.
Tomback IV, 159.
Traubensäure IV, 353.
Traubenzucker IV, 405.
Tripelsalz III, 73, 74.
Tropfen, englische III, 244.
— Hoffmann'sche IV, 301.
Tubulatretorte II, 27.
Tungstein IV, 78.
Turiner Akademie I, 339.
Turpeth IV, 189.
Tutia IV, 114 ff.
Tuttanego IV, 119.

Ueberchlorsäure III, 364.
Ueberjodsäure III, 372.
Uebermangansäure IV, 88 f.
Ultramarin IV, 67.
Universal II, 161.
Universalmedicin II, 178.
Universitäten I, 60, 81.
Unterchlorige Säure III, 364.
Unterchlorsäure III, 363.
Unterphosphorige Säure III, 334.
Unterstickstoffige Säure III, 233 ff.
Unterschwefelsäure III, 317.
Unterschweflige Säure III, 316.
Upsaler Akademie I, 244.
Uran IV, 82.
Ursäure III, 13—16.
Usnur IV, 185.

Vanadium IV, 80.
Vasa murrhina IV, 71 f.
Veratrin IV, 411.
Verbindungen, chemische Erkenntniß des Begriffs II, 342—352.
— Berücksichtigung ihrer quantitativen Zusammensetzung II, 351.
— Nachweis ihrer constanten Zusammensetzung II, 368.
— den Mischungen entgegengesetzt II, 369, 400.
— Unterscheidung der organischen und unorganischen IV, 239 ff.
— organische, Ansichten über die rationelle Constitution derselben IV, 263 ff.
Verbrennung I, 166, 188, 189. III, **90, 170.**
Vergoldung IV, 208.
Verkalkung III, 90.
— Gewichtszunahme bei der III, 119 ff.
— der Metalle durch Säuren III, 152.
Verseifung IV, 382 ff.
Verwandtschaft I, 167, 215, 250, 335. III, **285** ff. (vergl. Affinität).
— Begriffsbestimmung der II, 288.
— Erkenntniß und Benennung II, 285—290.
— Erkenntniß der verschiedenen Stärke der II, 291—304.
— Namen II, 286.
— ruhende und zersetzende II, 305.
— Theorien über die Ursache der II, 307—327.
— dynamische Ansichten über die II, 324—327.
Verwandtschaftslehre von Bergmann II, 312.
— von Berthollet II, 317.
Verwandtschaftstafeln II, 295—303.
Verwandtschaftstheorien, elektrochemische, II, 328—341.
Verzinnen IV, 128 f.
Vestium III, 93.
Victriol III, 64.
Vitriol, Name III, 63, 64.
— Verwechslung mit Alaun IV, 57, 59.
— blauer oder cyprischer IV, 168 ff.
— grüner IV, 146 ff.
— weißer IV, 122.
Vitriole, vergl. Metallsalze.
Vitrioläther oder Vitriolnaphtha IV, 305.
Vitriolöl III, 303 ff.
Vogelbeersäure IV, 366.
Vogesensäure IV, 353.
Volumtheorie II, 394.

Wachs IV, 386.
Wärme, Erzeugung der thierischen III, 190 ff.
— latente I, 228.
— specifische, Zusammenhang mit dem Atomgewicht II, 395.
Wärmeapplication II, 19.
Wahlverwandtschaft, Erkenntniß der einfachen II, 293.
— Erkenntniß der doppelten II, 302.
— doppelte, Untersuchung über die Fortdauer der Neutralität bei den Zersetzungen durch die II, 356.
— Erkenntniß des Einflusses der Wärme auf die II, 297.
— Unterscheidung der einfachen und der doppelten II, 302.

Wahlverwandtſchaft, prädisponirende II, 306.
— wechſelſeitige II, 305.
Waſſer III, 252.
— Erkenntniß ſeiner Beſtandtheile III, 264 ff.
— Ermittlung ſeiner quantitativen Zuſammenſetzung III, 272 f.
— Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung deſſelben III, 274 ff.
— Zerlegung durch Elektricität III, 274.
— über die Verwandlung der Luft in III, 188 f.
— angebliche Verwandlung deſſelben in Stickgas III, 216, 217.
— Verwandlung in Erde III, 253 ff.
Waſſerbad II, 22.
Waſſerbildung bei der Verbrennung organiſcher Körper III, 274.
Waſſerblei IV, 79.
Waſſereiſen III, 93. IV, 140.
Waſſerglas IV, 72.
Waſſerſtoff, III, 260 ff.
— mit anderen entzündlichen Gaſen oft verwechſelt III, 262.
— Anſichten über ſeine Conſtitution III, 263.
— als Phlogiſton betrachtet III, 152.
— Beobachtungen über die Verbrennung deſſelben III, 264 ff.
Waſſerſtoffentwicklung bei Löſung von Metallen III, 273 f.
Waſſerſtoffſäuren III, 18—22.
Waſſerſtoffſchwefel III, 319 f.
Waſſerſtoffſuperoxyd III, 278.
Weingeiſt IV, 273 ff.
— Anſichten über ſeine Conſtitution IV, 282 ff.
— Bekanntwerden deſſelben IV, 273 f.
— Benennungen deſſelben IV, 278 ff.
— Eigenſchaften deſſelben IV, 281 f.
— Prüfung ſeiner Stärke IV, 277.
— Reinigung deſſelben IV, 274 ff.
Weinöl IV, 321 ff.
Weinproben IV, 135.
Weinſtein IV, 347 ff. (vergl. Tartarus.)
— löslicher IV, 350.
— vitrioliſirter IV, 19.
Weinſteinſalz IV, 5 ff.
Weinſteinſäure IV, 347 ff.
— brenzliche IV, 352.
Weinverfälſchung mit Blei IV, 134.
Weiß, ſpaniſches IV, 112.
Wismuth IV, 110 ff.
Wismuthbutter iſt Chlorwismuth.
Wismuthoxyd IV, 112.
— baſiſchſalpeterſaures IV, 112.
Wismuthſäure IV, 112.
Witherit IV, 44.
Wodanium III, 93.
Wolf, grauer II, 222.
Wolfram IV, 77 f.
Wolle, philoſophiſche IV, 121.
Wooz IV, 143.
Wunderwerk, chemiſches IV, 50.

Yttererde IV, 68.
Yttrotantalit IV, 77.

Zaffer IV, 152 f.
Zeichen, chemiſche II, 421—426.
Zeitſchriften, chemiſche, ſiehe die einzelnen und die Namen der Herausgeber in dieſem Regiſter.
Zink IV, 113 ff.
— Benennungen IV, 118 f.
— Erkenntniß des metalliſchen IV, 116 ff.
— Löslichkeit in Alkali IV, 120.
Zinkbutter oder -Oel IV, 123 f.
Zinkoxyd IV, 121 f.
— eſſigſaures IV, 340.
— ſchwefelſaures IV, 122.
Zinkſpath IV, 121.
Zinkvitriol IV, 122.
Zinn IV, 125 ff.
— Auflöſung in Salpeterſäure IV, 131.
— Oxyde deſſelben IV, 129 f.
Zinnbaum IV, 131.
Zinnbeize IV, 398.
Zinnchlorid und -Chlorür IV, 130 f.
Zinnober IV, 184 ff.
Zirkonerde IV, 67 f.
Zoonſche Säure IV, 335.
Zootiſche Säure IV, 374.
Zucker IV, 403 ff.
Zuckerarten, Unterſcheidung der verſchiedenen IV, 406.
Zuckerſäure, bedeutete früher Oxalſäure IV, 354 ff.
— brandige IV, 335.
— jetzt ſo genannte IV, 356.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

NOV 1 1937

MAR 10 1938 M 7
RECD LD
MAR 10 1938 4 PM

MAR 20 1939 JUN 3 1939 M
RECEIVED
JUN 29 1939 PM
LOAN DEPT.

JUL 30 1938

APR 7 1944

MAR 27 1950
LD 21-100m-8,'34

SEP 1 2'64-4 PM
RECEIVED

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C004824235
GD11
K73
v.3-4
237574